This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

A propos de ce livre

Ceci est une copie numérique d'un ouvrage conservé depuis des générations dans les rayonnages d'une bibliothèque avant d'être numérisé avec précaution par Google dans le cadre d'un projet visant à permettre aux internautes de découvrir l'ensemble du patrimoine littéraire mondial en ligne.

Ce livre étant relativement ancien, il n'est plus protégé par la loi sur les droits d'auteur et appartient à présent au domaine public. L'expression "appartenir au domaine public" signifie que le livre en question n'a jamais été soumis aux droits d'auteur ou que ses droits légaux sont arrivés à expiration. Les conditions requises pour qu'un livre tombe dans le domaine public peuvent varier d'un pays à l'autre. Les livres libres de droit sont autant de liens avec le passé. Ils sont les témoins de la richesse de notre histoire, de notre patrimoine culturel et de la connaissance humaine et sont trop souvent difficilement accessibles au public.

Les notes de bas de page et autres annotations en marge du texte présentes dans le volume original sont reprises dans ce fichier, comme un souvenir du long chemin parcouru par l'ouvrage depuis la maison d'édition en passant par la bibliothèque pour finalement se retrouver entre vos mains.

Consignes d'utilisation

Google est fier de travailler en partenariat avec des bibliothèques à la numérisation des ouvrages appartenant au domaine public et de les rendre ainsi accessibles à tous. Ces livres sont en effet la propriété de tous et de toutes et nous sommes tout simplement les gardiens de ce patrimoine. Il s'agit toutefois d'un projet coûteux. Par conséquent et en vue de poursuivre la diffusion de ces ressources inépuisables, nous avons pris les dispositions nécessaires afin de prévenir les éventuels abus auxquels pourraient se livrer des sites marchands tiers, notamment en instaurant des contraintes techniques relatives aux requêtes automatisées.

Nous vous demandons également de:

+ *Ne pas utiliser les fichiers à des fins commerciales* Nous avons conçu le programme Google Recherche de Livres à l'usage des particuliers. Nous vous demandons donc d'utiliser uniquement ces fichiers à des fins personnelles. Ils ne sauraient en effet être employés dans un quelconque but commercial.

+ *Ne pas procéder à des requêtes automatisées* N'envoyez aucune requête automatisée quelle qu'elle soit au système Google. Si vous effectuez des recherches concernant les logiciels de traduction, la reconnaissance optique de caractères ou tout autre domaine nécessitant de disposer d'importantes quantités de texte, n'hésitez pas à nous contacter. Nous encourageons pour la réalisation de ce type de travaux l'utilisation des ouvrages et documents appartenant au domaine public et serions heureux de vous être utile.

+ *Ne pas supprimer l'attribution* Le filigrane Google contenu dans chaque fichier est indispensable pour informer les internautes de notre projet et leur permettre d'accéder à davantage de documents par l'intermédiaire du Programme Google Recherche de Livres. Ne le supprimez en aucun cas.

+ *Rester dans la légalité* Quelle que soit l'utilisation que vous comptez faire des fichiers, n'oubliez pas qu'il est de votre responsabilité de veiller à respecter la loi. Si un ouvrage appartient au domaine public américain, n'en déduisez pas pour autant qu'il en va de même dans les autres pays. La durée légale des droits d'auteur d'un livre varie d'un pays à l'autre. Nous ne sommes donc pas en mesure de répertorier les ouvrages dont l'utilisation est autorisée et ceux dont elle ne l'est pas. Ne croyez pas que le simple fait d'afficher un livre sur Google Recherche de Livres signifie que celui-ci peut être utilisé de quelque façon que ce soit dans le monde entier. La condamnation à laquelle vous vous exposeriez en cas de violation des droits d'auteur peut être sévère.

À propos du service Google Recherche de Livres

En favorisant la recherche et l'accès à un nombre croissant de livres disponibles dans de nombreuses langues, dont le français, Google souhaite contribuer à promouvoir la diversité culturelle grâce à Google Recherche de Livres. En effet, le Programme Google Recherche de Livres permet aux internautes de découvrir le patrimoine littéraire mondial, tout en aidant les auteurs et les éditeurs à élargir leur public. Vous pouvez effectuer des recherches en ligne dans le texte intégral de cet ouvrage à l'adresse `http://books.google.com`

LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
F801.U7 G8 1877 STOR
Recherches synthetiques sur la serie u
24503294491

Grimaux, L. E.

Recherches synthétiques

sur la série urique.

F801
U7G8
1877

LANE

MEDICAL LIBRARY

SEAL OF THE LELAND STANFORD JUNIOR UNIVERSITY
SEMPER VIRENS
1885

LEVI COOPER LANE FUND

Grimaux

Extrait des *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XI; 1877.

RECHERCHES SYNTHÉTIQUES SUR LA SÉRIE URIQUE;

PAR M. E. GRIMAUX.

Mémoire couronné par l'Académie royale des Sciences de Belgique.

L'acide urique, découvert par Scheele en 1776, n'a été véritablement étudié que par Liebig et Wöhler. Le résultat de leurs longues recherches fut publié en 1838 (1), dans un Mémoire classique où l'on ne saurait trop admirer la précision avec laquelle ils distinguèrent ces dérivés si nombreux, si difficiles à manier en raison de leur instabilité ou de leur facile transformation sous l'influence des réactifs. Et, si Liebig et Wöhler n'ont pas épuisé le sujet, du moins ont-ils laissé peu à faire à leurs successeurs dans l'étude des dérivés immédiats de l'acide urique.

Gregory (2), Schlieper (3), etc., développèrent divers points de l'histoire de ces corps, mais c'est surtout

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXVIII, p. 225; 1838.

(2) GREGORY, *Philosophical Magazine*, t. XVIII, p. 550, et t. XXIV, p. 186; 1845.

(3) SCHLIEPER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LV, p. 253; t. LVI, p. 1; t. LVII, p. 214.

LANE LIBRARY

01
798
577

Baeyer [1] qui fit sur ce sujet les recherches les plus étendues; il découvrit de nouveaux termes de la série urique, donna à tous des formules rationnelles et les rattacha ainsi au groupe des urées composées.

L'étude analytique des dérivés uriques était ainsi complétée, mais le problème de leur synthèse, tenté plusieurs fois, n'avait donné jusqu'à ces derniers temps que de faibles résultats.

Malgré leur poids moléculaire peu élevé, non-seulement l'acide urique et ses congénères, xanthine et sarcine, mais encore leurs dérivés d'une structure plus simple, n'ont pu être reproduits artificiellement.

J'ai cherché à combler cette lacune et à prouver par la synthèse ce que l'analyse nous avait appris de la constitution des dérivés uriques. Un succès complet n'a pas couronné ces tentatives; néanmoins je suis arrivé à former par synthèse totale les termes de la série parabanique (acide parabanique, allantoïne) et à produire artificiellement des corps d'une constitution analogue à celle des dérivés uriques et se rattachant à ceux-ci par des produits de dédoublement commun.

La première Partie de ce travail comprend des considérations théoriques sur la constitution probable des dérivés uriques et la déduction qu'on peut en tirer pour réaliser leur synthèse, ainsi que l'historique des recherches faites par divers chimistes dans cette voie.

La seconde Partie est consacrée à l'exposé de mes expériences et à la détermination de la constitution des corps que j'ai obtenus.

Enfin, dans une dernière Partie, je chercherai à établir la formule de constitution de l'acide urique, d'après les formules de ses produits de dédoublement.

---

(1) BAEYER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 1 et 19, t. CXXX, p. 129; t. CXXXI, p. 291.

84369

PREMIÈRE PARTIE.

DE LA CONSTITUTION ET DE LA SYNTHÈSE DES DÉRIVÉS URIQUES.

§ I. — Constitution des dérivés uriques.

L'acide urique $C^5H^4Az^4O^3$ se dédouble dans deux sens différents par les oxydants, suivant les réactifs mis en jeu et les conditions de la réaction.

Par l'action ménagée de l'acide azotique (1), par l'action du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique (2), par celle du brome, de l'iode (3), il donne de l'alloxane $C^4H^2Az^2O^4$, à laquelle se rattachent les différents corps onstituant la série alloxanique.

Par une action plus prolongée de l'acide azotique, il se convertit en acide parabanique $C^3H^2Az^2O^3$, auquel se rattachent également plusieurs dérivés formant la série parabanique.

C'est donc à ces deux termes principaux que se rapportent tous les dérivés de l'acide urique : c'est donc leur constitution qu'il faut déterminer pour connaître celle des corps des deux séries.

Gerhardt, se basant sur la transformation de l'acide parabanique en acide oxalique et urée par la fixation de 2 molécules d'eau,

$$\underbrace{C^3H^2Az^2O^3}_{\text{Acide parabanique.}} + 2\,H^2O = \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{CO\,Az^2H^4}_{\text{Urée.}}$$

rapprocha l'acide parabanique des imides et le considéra comme l'oxalate acide d'urée, moins de l'eau.

---

(1) Liebig et Wöhler, Mémoire cité.
(2) Schlieper, Mémoire cité.
(3) Hardy, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. I, p. 445; 1864.
(4) *Traité de Chimie organique*, t. I, p. 419.

Malheureusement, ayant des vues erronées sur la formule de l'urée qu'il voulut rattacher à un hydrate d'ammonium, il ne put donner la théorie des composés uriques, et ses formules ne faisaient en rien prévoir la synthèse des corps de la série urique.

En 1864, M. Baeyer, dans une série de Mémoires qui contiennent un grand nombre de faits nouveaux et du plus haut intérêt, s'efforça de classer les nombreux dérivés uriques et de les représenter par des formules rationnelles. Développant l'idée de Gerhardt, il considéra tous les dérivés uriques comme formés par l'union de l'urée et des acides polyatomiques avec élimination d'un certain nombre de molécules d'eau, et donna à tous ces corps des formules rationnelles typiques; il arriva ainsi à ranger les composés uriques en trois classes :

1° Les *mono-uréides,* dans lesquels un radical diatomique, résidu d'un acide, est substitué à l'hydrogène de l'urée; tels sont : l'acide parabanique, qui devient l'oxalylurée; l'alloxane, qui n'est autre que la mésoxalylurée, car, en fixant 2 molécules d'eau sous l'influence des alcalis, elle se comporte comme l'acide parabanique et donne de l'urée et de l'acide mésoxalique :

$$\underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{Alloxane.}} + 2H^2O = \underbrace{C^3H^2O^5}_{\text{Acide mésoxalique.}} + \underbrace{CO\,Az^2H^4}_{\text{Urée.}}$$

2° Les *acides uramiques,* provenant des précédents par fixation d'une molécule d'eau. Ils renferment un résidu mono-atomique d'acide, substitué à un seul atome de l'hydrogène de l'urée.

Exemples : l'acide oxalurique $C^3H^4Az^2O^4$, l'acide alloxanique $C^4H^4Az^2O^5$.

A ces acides se rattachent des amides (*uramides* de Baeyer) : telle est l'oxaluramide $C^3H^3Az^2O^3(AzH^2)$.

3° Les *diuréides,* dont la molécule renferme 2 mo-

lécules d'urée et provenant soit de l'union de 2 molécules d'une mono-uréide : tel est l'acide hydurilique $C^8H^8Az^4O^6$; soit de la soudure de 2 molécules d'urée par l'intermédiaire d'un seul radical acide polyatomique, comme dans l'allantoïne $C^4H^6Az^4O^3$.

Quant aux acides dont les radicaux sont substitués à l'hydrogène de l'urée, ils renferment 2 ou 3 atomes de carbone. Les premiers donnent naissance à la série parabanique : ce sont l'acide oxalique $C^2H^2O^4$, l'acide glycolique $C^2H^4O^3$, l'acide glyoxylique $C^2H^2O^3$.

Les seconds, qui contribuent à former les dérivés alloxaniques, sont les acides mésoxalique $C^3H^2O^5$, tartronique $C^3H^4O^5$, malonique $C^3H^4O^4$.

Ainsi M. Baeyer, en ramenant à un petit nombre de termes communs les dérivés si complexes et si nombreux de la série urique, apporta la lumière dans cette question jusque alors si obscure.

Si nous transformons en formules de constitution les formules typiques de l'alloxane ou mésoxalylurée,

$$(C^3O^3)''\,CO\,Az^2H^2$$

et de l'acide parabanique

$$(C^2O^2)''\,CO\,Az^2H^2,$$

l'acide mésoxalique étant

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CO \\ | \\ CO^2H, \end{array}$$

nous trouvons que l'alloxane anhydre est

$$C^4H^2Az^2O^4 = \begin{array}{l} CO - AzH \\ | \qquad\qquad \diagdown \\ CO \qquad\qquad\quad CO \\ | \qquad\qquad \diagup \\ CO - AzH \end{array}$$

ou hydratée, à 100 degrés,

$$C^4H^4Az^2O^5 = \begin{array}{c} CO-AzH \\ | \\ OH-C-OH \\ | \\ CO-AzH \end{array} \Big\rangle O.$$

De même l'acide parabanique ou oxalylurée devient

$$C^3H^2Az^2O^3 = \begin{array}{c} CO-AzH \\ | \\ CO-AzH \end{array} \Big\rangle CO.$$

De ces deux formules, nous pouvons déduire la constitution de presque tous les dérivés alloxaniques et parabaniques.

Il ne nous importe pas de discuter séparément la formule de chacun de ces dérivés, uréides, diuréides ou acides uramiques; j'y reviendrai seulement plus loin en ce qui concerne l'allantoïne. Pour le moment, nous avons voulu montrer seulement que les dérivés uriques sont, d'après Baeyer, de *véritables urées composées*, renfermant des *radicaux diatomiques d'acides*, et constituant des *chaînes fermées*.

Cette connaissance de la constitution des dérivés uriques était nécessaire pour entreprendre la recherche des méthodes propres à en réaliser la synthèse.

De plus, ces formules, reposant seulement sur des données analytiques et sur des analogies très-probantes, il est vrai, doivent être confirmées par la reproduction synthétique des corps.

§ II. — De la synthèse des dérivés uriques.

La première synthèse d'un dérivé urique est due à M. Baeyer. Par l'action de l'ammoniaque sur la bromacétylurée, il obtint l'hydantoïne $C^3H^4Az^2O^2$, qu'il avait déjà rencontrée dans les produits de dédoublement de l'acide

alloxanique et dans l'hydrogénation de l'allantoïne [1]. Jusqu'à présent ce procédé n'a pas été appliqué dans d'autres séries. Il est probable néanmoins qu'en traitant par le perchlorure de phosphore l'acide β-iodopropionique ou β-bromopropionique, on obtiendrait un chlorure qui donnerait, avec l'urée, une bromopropionylurée

$$CH^2Br\text{-}CH^2\text{-}CO\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2,$$

et cette urée serait convertie par l'ammoniaque en un homologue de l'hydantoïne.

Les dérivés uriques étant des urées substituées, à radicaux d'acides polyatomiques, y a-t-il lieu d'appliquer à leur préparation les procédés qui ont permis d'obtenir les urées à radicaux d'acides monobasiques? On sait que M. Zinin [2], en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur l'urée, a préparé l'acétylurée

$$\underbrace{CH^3\text{-}CO\text{-}Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} + \underbrace{CO\,Az^2H^4}_{\text{Urée.}} = \underbrace{CO\begin{cases} AzH\,(CO\text{-}CH^3) \\ AzH^2 \end{cases}}_{\text{Acétylurée.}} + HCl.$$

Il semblerait donc qu'on réaliserait la substitution des radicaux acides diatomiques au moyen des chlorures d'acides bibasiques suivant l'équation

$$R''Cl^2 + CO\,Az^2H^4 = CO\,Az^2H^2R'' + 2HCl,$$

R″ étant un radical diatomique d'acide bibasique; mais, en fait, la réaction se passe dans un autre sens.

Une seule molécule de chlorure d'acide réagit sur 2 molécules d'urée et donne des diuréides d'une constitution autre que celle des dérivés uriques. Le fait a été observé

---

(1) Baeyer, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXVIII, p. 178.
(2) Zinin, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLIV, p. 57.

par M. E. Schmidt [1] avec le chlorure de carbonyle

$$CO\,Cl^2 + 2\,CO\,Az^2H^4 = \underbrace{CO\begin{cases} AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2 \\ AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2 \end{cases}}_{\text{Carbonyl-diurée.}} + 2HCl$$

et par M. Conrad [2] avec le chlorure de succinyle

$$C^4H^4O^2Cl^2 + 2\,CO\,Az^2H^4 = C^4H^4O^2\underbrace{\begin{cases} AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2 \\ AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2 \end{cases}}_{\text{Succinyl-diurée.}} + 2HCl.$$

M. Henry [3] a néanmoins réussi à unir l'urée avec une seule molécule d'un acide bibasique, en la traitant par le chlorure d'éthyloxalyle; il a ainsi obtenu l'oxalurate d'éthyle

$$\underbrace{\begin{matrix} CO^2C^2H^5 \\ | \\ CO\text{-}Cl \end{matrix}}_{\text{Chlorure d'éthyloxalyle.}} + CO\,Az^2H^4 = \underbrace{\begin{matrix} CO\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Oxalurate d'éthyle.}} + HCl.$$

Mais, quand même ce mode opératoire serait généralisé et qu'on préparerait le chlorure de maloxyléthyle, on arriverait, non aux uréides à chaînes fermées, mais seulement aux éthers des acides uramiques.

L'action directe des anhydrides d'acides monoatomiques donne également des urées composées : ainsi l'acétylurée $CO\,Az^2H^3(C^2H^3O)$ se forme au moyen de l'anhydride acétique et de l'urée. Mais cette réaction ne peut être appliquée à la reproduction des dérivés uriques, car on ne connaît pas les anhydrides oxalique, malonique, tartronique ou mésoxalique. Avec les acides plus riches en carbone,

---

(1) E. Schmidt, *Journ. f. pr. Chem.*, t. V, p. 35.
(2) Conrad, *Journ. f. pr. Chem.*, t. IX, p. 300.
(3) Henry, *Deuts. chem. Geselsch.*, 1871, t. IV, p. 644.

dont on a isolé les anhydrides, elle donne un acide uramique; l'anhydride succinique a fourni à M. Pike (1) l'acide succinurique

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO \\ | \\ C^2H^4 \quad O \\ | \\ CO \end{array}}_{\text{Anhydride succinique.}} + CO\,Az^2H^4 = \underbrace{\begin{array}{l} CO\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2 \\ | \\ C^2H^4 \\ | \\ CO^2H \end{array}}_{\text{Acide succinurique.}}$$

Un mode plus général d'obtention des urées composées consiste à unir l'acide cyanique à une ammoniaque composée (Wurtz). Ce procédé, analogue à la synthèse de l'urée par l'acide cyanique et l'ammoniaque, peut se réaliser de plusieurs façons, soit par l'union directe de l'acide cyanique et de l'amine, soit par l'action d'un sel de l'amine sur le cyanate de potasse, soit par la fusion de l'urée avec l'amine.

En appliquant ce procédé aux amines de fonction mixte, comme le glycocolle, Heintz (2) a obtenu de l'hydantoïne qu'il n'a pu isoler à l'état de pureté, mais qu'il a convertie en acide hydantoïque. Griess (3) a confirmé cette expérience, et Wislicenus (4) a préparé l'acide hydantoïque au moyen du sulfate de glycocolle et du cyanate de potasse.

Le même procédé a permis à Urech (5) de préparer la lactylurée, homologue de l'hydantoïne et isomère de la

---

(1) Pike, *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. VI, p. 1104; 1873.

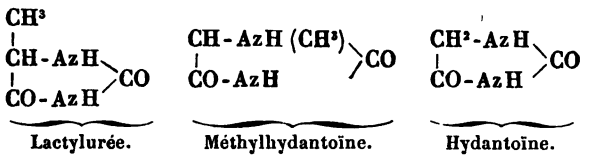
(2) Heintz, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIII, p. 65; 1865.

(3) Griess, *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. II, p. 106.

(4) Wislicenus, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 103; 1873.

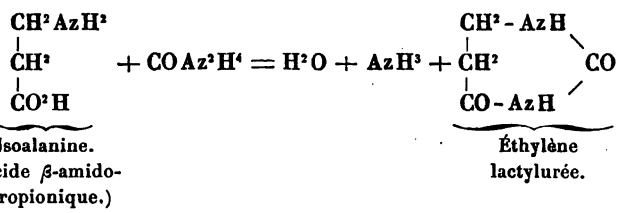
(5) Urech, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXV, p. 99; 1873.

méthylhydantoïne



Cette action de l'urée sur les acides amidés donne avec l'asparagine des corps intéressants, qui seront décrits dans la deuxième Partie de ce travail et qui, par leurs produits de dédoublement, se rattachent à la série urique.

Enfin l'isoalanine, traitée de la même manière, doit fournir un nouvel homologue de l'hydantoïne appartenant à la série de l'alloxane



J'ai commencé des expériences avec ce corps.

Puisque l'acide cyanique se combine aux ammoniaques composées, ne se combinerait-il pas aux amides ou aux imides ? On aurait ainsi un procédé général d'obtention des urées renfermant un résidu diatomique acide, substitué à 2 atomes d'hydrogène d'une seule molécule d'urée. Mais les expériences tentées dans ce sens ont été négatives. Ainsi M. Finck [1], en faisant réagir l'acide cyanique sur l'urée, a obtenu non le biuret, mais principalement du cyanurate d'urée; de même l'oxaméthane, qui aurait pu donner l'oxalurate d'éthyle, m'a fourni un isomère, le cyanurate d'oxaméthane [2]; la succinamide ne se com-

---

(1) Finck, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXVII, p. 495.

(2) E. Grimaux, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXI, p. 153.

bine pas non plus avec l'acide cyanique, comme l'a constaté M. Menschutkine (1).

Néanmoins, M. Carstanjen (2) a réussi à obtenir l'oxaluramide par une réaction analogue, en chauffant un mélange d'urée et d'oxaméthane :

$$\underbrace{\begin{matrix} CO\text{-}AzH^2 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{matrix}}_{\text{Oxaméthane.}} + \underbrace{CO\begin{matrix} \diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2 \end{matrix}}_{\text{Urée.}} = \underbrace{\begin{matrix} CO\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2 \\ | \\ CO\text{-}AzH^2 \end{matrix}}_{\text{Oxaluramide.}} + \underbrace{C^2H^6O}_{\text{Alcool.}}$$

Enfin, pour terminer ce qui a trait à la synthèse des dérivés uriques, en dehors de mes propres expériences, citons le travail de MM. Emmerling et Jacobsen. Ces chimistes identifient avec l'acide mycomélique, sans preuves suffisantes selon moi, un corps qui renferme

$$2C^4H^4Az^4O^2 + H^2O$$

et qui prend naissance dans l'action de l'eau bouillante sur l'*hydrazulmoxine*, provenant elle-même de la réaction du cyanogène sur l'ammoniaque (3).

Mes recherches sur la synthèse des dérivés uriques comprennent : 1° la transformation de l'acide oxalurique en acide parabanique ; 2° l'action des acides acétoniques et aldéhydiques sur l'urée ; 3° l'étude des composés (uréides maliques) que fournit l'asparagine en réagissant sur l'urée.

L'exposé de ces expériences forme la deuxième Partie de ce Mémoire.

---

(1) Menschutkine, *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XXI, p. 322.

(2) Carstanjen, *Journ. f. pr. Chem.*, nouvelle série, t. IX, p. 143 ; 1874.

(3) Emmerling et Jacobsen, *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. IV, p. 947.

DEUXIÈME PARTIE.

RECHERCHES EXPÉRIMENTALES.

CHAPITRE PREMIER.

§ I. — Transformation de l'acide oxalurique en acide parabanique.

L'acide parabanique étant le terme le moins complexe de la série urique, c'est par sa reproduction synthétique que cette série de recherches a été commencée.

Puisque M. Henry venait d'obtenir l'éther oxalurique, il s'agissait tout d'abord de voir si l'acide oxalurique se convertirait en acide parabanique, ces deux corps ne différant que par les éléments de l'eau :

$$\underbrace{C^3H^4Az^2O^4}_{\text{Acide oxalurique.}} \qquad \underbrace{C^3H^2Az^2O^3}_{\text{Acide parabanique.}}$$

D'après la constitution de l'acide oxalurique, qui me paraît devoir être représenté par la formule

$$\begin{array}{l} CO\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

ce corps renferme un groupe CO^2H; par conséquent, il peut donner, avec les chlorures de phosphore, un chlorure

$$\begin{array}{l} CO\text{-}AzH\text{-}CO\text{-}AzH^2 \\ | \\ COCl. \end{array}$$

Comme, d'autre part, il se trouve dans la même molécule un groupe AzH^2, le groupe $COCl$ doit réagir, éliminer HCl, et le produit sera de l'acide parabanique.

Ces vues théoriques ont été confirmées par l'expérience.

L'acide oxalurique bien desséché est arrosé de 3 fois

son poids d'oxychlorure de phosphore, et le mélange est porté au bain d'huile à une température de 200 degrés. Après l'expulsion de l'oxychlorure de phosphore, cette température est maintenue jusqu'à ce que la masse ne dégage plus trace d'acide chlorhydrique.

On traite le contenu du ballon par l'eau tiède, qui dissout facilement le tout, tandis que l'acide oxalurique est presque entièrement insoluble dans l'eau, on filtre la solution pour la débarrasser d'une petite quantité de matière brune en suspension, et on l'évapore au bain-marie. Elle laisse un résidu cristallin, coloré en brun rouge que l'on comprime entre des doubles de papier buvard et que l'on redissout dans l'alcool bouillant, pour séparer un faible résidu rouge amorphe. La solution alcoolique étant évaporée à siccité, les cristaux sont purifiés par une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante.

Le corps ainsi obtenu présente tous les caractères de l'acide parabanique. Il est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool et s'en sépare en lames brillantes, allongées, d'une saveur acide. Il décompose le carbonate de calcium à l'ébullition, pour donner un sel peu soluble à froid, présentant l'aspect de l'oxalurate de calcium. Il n'est pas sensiblement altéré par une température de 200 degrés. Fortement chauffé, il se décompose en donnant un sublimé blanc, des vapeurs piquantes d'acide cyanique, et laissant un résidu de charbon.

Ses solutions ne troublent pas l'acétate de calcium; chauffées avec de la potasse, elles dégagent de l'ammoniaque, et la liqueur sursaturée par l'acide acétique précipite abondamment les sels de calcium. Avec l'azotate d'argent, elles donnent un précipité blanc insoluble.

A l'analyse, ce corps a donné les résultats suivants :

I.	Matière	0,3095
	Acide carbonique	0,354
	Eau	0,051

II. Matière	0,2688
Azote	$54^{cc},00$
Température	$9^{o},5$
Hauteur barométrique	$766^{mm},4$

	Trouvé.	Calculé. $C^2H^2Az^2O^3$
C	31,15	31,57
H	1,83	1,75
Az	24,48	24,56
O	.....	42,12
		100,00

Le dérivé diargentique a été obtenu par addition d'azotate d'argent à la solution d'acide parabanique; le dosage d'argent a donné 63,5 pour 100.

Suivant Liebig et Wöhler, le parabanate d'argent serait anhydre et aurait pour formule $C^3Az^2O^3Ag^2$, et renfermerait 65,9 pour 100 d'argent. Strecker admet que ce sel retient à 100 degrés une demi-molécule d'eau qu'il perdrait à 145 degrés; séché à 100 degrés, il contiendrait donc 64,1 pour 100 d'argent. M. Menschutkine vient de montrer dans des recherches récentes que le parabanate diargentique séché dans le vide renferme une molécule d'eau, ce qui correspond à une teneur de 62,42 pour 100; au-dessus de 100 degrés, ce sel perd progressivement de l'eau, mais sans se déshydrater entièrement à 145 degrés, ainsi que l'avait annoncé Strecker.

§ II. — Constitution de l'acide parabanique (oxalylurée).

L'acide parabanique représente, comme le disait Gerhardt, de l'oxalate d'urée, moins 2 molécules d'eau. Il est donc comparable aux amides, d'où sa formule peut

être dérivée de celle de l'oxalate d'urée

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO^2H-AzH^2 \\ | \qquad\qquad \diagdown CO \\ CO^2H-AzH^2 \end{array}}_{\text{Oxalate d'urée.}} \qquad \underbrace{\begin{array}{l} CO-AzH \\ | \qquad\qquad \diagdown CO \\ CO-AzH \end{array}}_{\text{Acide parabanique.}}$$

et l'acide parabanique nous apparaît comme une oxalylurée.

M. Menschutkine, à la suite de recherches intéressantes sur l'acide parabanique, est arrivé à le considérer comme un acide oximidocyanique et lui attribue la formule

$$\begin{array}{l} CO \\ | \quad \diagdown AzH - CO - AzH. \\ CO \end{array}$$

Les raisons sur lesquelles s'appuie M. Menschutkine (1), tirées seulement de la nature des sels que fournit l'acide parabanique, ne me semblent pas suffisantes.

Admettre que l'acide parabanique est un acide oximidocyanique, ce serait donner à l'urée la formule du cyanate d'ammonium $CO-Az-AzH^4$. Or M. Menschutkine admet lui-même que l'urée a pour formule

$$CO \begin{array}{l} \diagup AzH^2 \\ \diagdown AzH^2 \end{array},$$

par suite d'une transformation isomérique du cyanate d'ammonium. Par conséquent, si l'on pouvait préparer l'acide oximidocyanique ou cyanate d'oximide, qui serait constituée comme le cyanate d'ammonium, cet acide se convertirait isomériquement comme le fait le cyanate d'ammonium et donnerait une urée substituée, l'oxalylurée.

---

(1) Menschutkine, *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. XI, p. 25, 313 et suivantes.

A l'appui de son opinion, M. Menschutkine apporte l'existence d'un composé qu'il a obtenu en combinant le cyanate d'éthyle à la succinimide, et qu'il considère comme renfermant

$$C^2H^4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle AzH\text{-}CO\text{-}Az\text{-}C^2H^5.$$

Ce corps, qu'il appelle *succidocyanate d'éthyle,* serait donc un produit d'addition analogue au cyanate d'ammoniaque.

Mais n'est-il pas plus simple d'admettre que cette réaction est analogue à celle du cyanate d'éthyle sur l'ammoniaque, réaction qui fournit l'éthylurée

$$\underbrace{CO\,Az(C^2H^5)}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} + AzH^3 = \underbrace{CO \left\langle \begin{matrix} AzH, C^2H^5 \\ AzH^2 \end{matrix} \right.}_{\text{Éthylurée.}}$$

Avec la succinimide et le cyanate d'éthyle, une réaction semblable doit avoir lieu, et la synthèse de M. Menschutkine mènerait à une des deux formules suivantes pour le succidocyanate d'éthyle, soit

$$\begin{matrix} CO\text{-}AzH & \\ | & \diagdown \\ C^2H^4 & CO, \\ | & \\ CO\text{-}Az(C^2H^5) & \diagup \end{matrix}$$

soit

$$\begin{matrix} CO & \\ | & \diagdown \\ C^2H^4 & Az\text{-}CO\,AzH(C^2H^5). \\ | & \\ CO & \diagup \end{matrix}$$

Dans les deux cas, ce serait une urée composée renfermant le radical succinyle.

Si l'on veut déduire de ce corps la formule de l'acide parabanique, on arrive à un des deux symboles

$$(C^2O^2)\,Az\text{-}CO\text{-}AzH^2$$

ou

$$\begin{matrix} CO\text{-}AzH & \diagdown \\ | & CO. \\ CO\text{-}AzH & \diagup \end{matrix}$$

La seconde formule est la plus généralement adoptée; outre qu'elle rend compte des produits de substitution métalliques par la présence des groupes AzH, elle s'accorde avec les diverses synthèses qui en ont été faites.

Telle est la production totale, au moyen du chlorure d'éthyloxalyle, dont il a été parlé plus haut. M. Henry ayant ainsi obtenu l'oxalurate d'éthyle, la constitution de cet éther se déduit de cette synthèse

$$\underbrace{\begin{array}{l} CO\,Cl \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array}}_{\text{Chlorure d'éthyloxalyle.}} + CO\,Az^2H^4 = \underbrace{\begin{array}{l} CO-AzH-CO-AzH^2 \\ | \\ CO^2C^2H^5 \end{array}}_{\text{Oxalurate d'éthyle.}}$$

et par suite, on a celle de l'acide oxalurique

$$\begin{array}{l} CO-AzH-CO-AzH^2 \\ | \\ CO^2H. \end{array}$$

Enfin, par une déshydratation analogue à celle qui transforme la leucine en leucinimide, l'acide oxalurique se convertit en acide parabanique

$$\left.\begin{array}{l} CO-AzH \\ | \\ CO-AzH \end{array}\right\rangle CO.$$

Plus loin, j'indiquerai un autre mode de production de l'acide parabanique au moyen des uréides pyruviques, qui mène à la même constitution.

De plus, avec la formule attribuée à l'acide parabanique par M. Menschutkine, il serait difficile de concevoir sa facile transformation en acide oxalique et en urée par simple hydratation.

CHAPITRE II.

URÉIDES PYRUVIQUES ET GLYOXYLIQUES.

§ I. — Uréides pyruviques; synthèse de l'acide parabanique.

On peut considérer l'acide urique et ses congénères, la sarcine et la xanthine, comme provenant du remplacement de l'hydrogène, de 2 molécules d'urée ou de cyanamide, par des résidus d'acides aldéhydiques ou acétoniques, à 3 atomes de carbone. Il m'a donc paru utile d'essayer l'action de l'urée sur un acide acétonique, l'acide pyruvique, dans le but d'obtenir des corps d'une constitution analogue à celle des composés uriques.

L'urée et l'acide pyruvique réagissent très-facilement à 100 degrés, et, suivant les proportions relatives des deux corps, on peut obtenir les quatre composés suivants, dont les deux premiers seulement sont cristallisés :

La diuréide pyruvique ou pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$.

La triuréide dipyruvique $C^9H^{12}Az^6O^5$.

La tétra-uréide dipyruvique $C^{13}H^{16}Az^8O^7$.

La tétra-uréide tétrapyruvique $C^{16}H^{16}Az^8O^8$.

En outre, le pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$ et la triuréide dipyruvique $C^9H^{12}Az^6O^5$ fournissent, par l'action des réactifs, la *mono-uréide pyruvique* $C^4H^4Az^2O^2$ et son *dérivé nitré* $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$; et ce dernier, traité par le brome et l'eau, se dédouble en bromopicrine et en acide parabanique, réaction importante qui rattache les uréides pyruviques à la série urique.

Enfin l'acide pyruvique tribromé réagit également sur l'urée et fournit un corps $C^5H^3Br^3Az^4O^2$, qui représente la diuréide pyruvique tribromée, moins une molécule d'eau.

Diuréide pyruvique (*pyvurile*) $C^5H^8Az^4O^3$.

On obtient exclusivement cette diuréide en ajoutant une partie d'acide pyruvique, bouillant de 160 à 170 degrés, à 2 parties d'urée finement pulvérisée, et maintenant le tout à 100 degrés pendant une heure ou deux. La masse devient bientôt liquide en dégageant de l'acide carbonique pur, puis elle se trouble, s'épaissit et se remplit d'une matière solide. Quand la réaction est terminée, on reprend le tout par un excès d'alcool bouillant et l'on filtre. Le produit insoluble, suffisamment comprimé, se présente sous la forme de petites lames blanches, brillantes, que l'on achève de purifier par une ou deux cristallisations dans 10 fois leur poids d'eau bouillante.

Quant à la solution alcoolique, elle renferme l'excès d'urée et du pyruvate d'ammoniaque, dont la formation correspond au dégagement d'acide carbonique; en effet, pendant la réaction, une partie de l'acide pyruvique réagit sur l'urée pour donner du pyruvate d'ammoniaque et de l'acide carbonique

$$2\,C^3H^4O^3 + CO\,Az^2H^4 + H^2O = 2\,C^3H^3O^3\,Az\,H^4 + CO^2.$$

Pelouze a déjà montré que l'acide hippurique donne, avec l'urée, de l'hippurate d'ammoniaque et de l'acide carbonique.

La substance insoluble dans l'alcool constitue la *diuréide pyruvique* ou *pyvurile* $C^5H^8Az^4O^3$, dont la formation est représentée par l'équation suivante :

$$C^3H^4O^3 + 2\,CO\,Az^2H^4 = C^5H^8Az^4O^3 + 2\,H^2O.$$

La composition du pyvurile a été établie d'après les analyses suivantes et confirmée par ses réactions :

I.	Matière.....	0,249
	Acide carbonique.....	0,320
	Eau.....	0,1035

II.	Matière	0,319
	Acide carbonique	0,406
	Eau	0,144
III.	Matière	0,316
	Acide carbonique	0,404
	Eau	0,135
IV.	Matière	0,329
	Azote	$91^{cc},7$
	Température	14°
	Hauteur barométrique	762^{mm}
V.	Matière	0,2405
	Azote	$67^{cc},2$
	Température	14°
	Hauteur barométrique	$753^{mm},5$

	Trouvé.					Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C^8H^4Az^4O^8$.
C...	35,04	34,70	34,87	»	»	34,88
H...	4,62	5,01	4,74	»	»	4,65
Az..	»	»	»	31,85	32,52	32,55
O...	»	»	»	»	»	28,92
						100,00

Le pyvurile est en cristaux blancs, brillants, formés de tables rhombiques, faciles à reconnaître à l'œil nu. Il est insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout dans 10 fois son poids d'eau bouillante. Séché dans l'air sec, il ne perd pas d'eau jusqu'à 145 degrés. Maintenu pendant quelques jours à 155-160 degrés, il perd jusqu'à 25 pour 100 de son poids et se convertit en deux corps amorphes : l'un soluble, jaune brun ; l'autre insoluble, présentant les caractères de l'uréide condensée, $C^{16}H^{16}Az^8O^8$, qui est décrite plus loin. Bouilli avec de l'eau de baryte, il se dédouble en donnant de l'urée (dont une partie se convertit en carbonate d'ammoniaque), de

l'oxalate et un sel de baryum soluble, probablement l'uvitate. Il doit se former d'abord de l'urée et du pyruvate de baryte ; mais on sait que l'acide pyruvique bouilli avec la baryte se détruit en donnant du carbonate, de l'oxalate et divers sels solubles, uvate, uvitate, etc. (FINCK, BOETTINGER) (1).

Sa solution, additionnée de potasse, puis d'azotate d'argent, donne un précipité blanc abondant ; elle précipite également par le nitrate mercurique.

Le pyvurile maintenu en ébullition avec l'acide chlorhydrique *étendu* se décompose. La solution renferme de l'urée, et si l'on évapore à siccité, qu'on lave le produit à l'alcool, on obtient un résidu qui se dissout difficilement dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en fines aiguilles. Ce composé n'est autre que la triuréide dipyruvique $C^9H^{12}Az^6O^6$. Le dédoublement est représenté par l'équation

$$2C^5H^8Az^4O^3 = COAz^2H^4 + C^9H^{12}Az^6O^5.$$

Avec l'acide chlorhydrique *concentré*, le dédoublement est plus profond. Il se produit de l'urée et la *mono-uréide pyruvique* $C^4H^4Az^2O^2$.

$$C^5H^8Az^4O^3 = COAz^2H^4 + C^4H^4Az^2O^2.$$

Le pyvurile se dissout à une douce chaleur dans l'acide azotique ordinaire ; par refroidissement il se sépare une masse de cristaux d'azotate d'urée, et la solution renferme le dérivé nitré de la mono-uréide pyruvique, dérivé qui renferme

$$C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2.$$

La réaction est du même ordre que celle de l'acide

(1) FINCK, *Répertoire de Chimie*, p. 440 ; 1862. — BOETTINGER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXII, p. 239.

chlorhydrique concentré ; seulement, l'uréide pyruvique $C^4H^4Az^2O^2$ se convertit en dérivé nitré.

$$C^5H^8Az^4O^3 + AzO^3H = COAz^2H^4 + C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2 + H^2O.$$

Le pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$ présente avec l'acide pyruvique les mêmes relations que l'allantoïne avec l'acide glyoxylique ; c'est un homologue de l'allantoïne :

$$\underbrace{C^2H^2O^3}_{\text{Acide glyoxylique.}} + \underbrace{2COAz^2H^4}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^4H^6Az^4O^3}_{\text{Allantoïne.}} + \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}}$$

$$\underbrace{C^3H^4O^3}_{\text{Acide pyruvique.}} + \underbrace{2COAz^2H^4}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^5H^8Az^4O^3}_{\text{Pyvurile.}} + \underbrace{2H^2O}_{\text{Eau.}}.$$

Mono-uréide pyruvique $C^4H^4Az^2O^2$.

Lorqu'on traite le pyvurile à chaud par l'acide azotique, on le transforme, avons-nous dit, en un corps qui présente la composition de la mono-uréide pyruvique nitrée $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$. Si cette formule était exacte, il y avait lieu d'admettre qu'au moyen d'un autre agent que l'acide azotique, on obtiendrait la mono-uréide pyruvique elle-même, $C^4H^4Az^2O^2$. On parvient, en effet, à réaliser cette transformation en faisant bouillir le pyvurile avec de l'acide chlorhydrique concentré : on évapore au bain-marie le produit de la réaction et l'on ajoute de l'alcool au résidu gommeux. Après vingt-quatre heures, on recueille une masse cristalline insoluble dans l'alcool, tandis que ce dernier retient de l'urée. On lave la substance cristalline à l'alcool, et on la fait cristalliser 1 ou 2 fois dans l'eau bouillante, où elle est assez facilement soluble. La mono-uréide pyvurique se sépare de sa solution aqueuse sous la forme d'une poudre blanche, très-légère, confusément cristallisée.

$0^{gr},225$ de matière ont donné $0^{gr},356$ CO^2 et $0^{gr},085$ H^2O.

La formation de la bromopicrine, dans l'expérience relatée plus haut, offre une analogie de plus entre ce dérivé nitré et l'acide diliturique; ce dernier fournit, en effet, de la chloropicrine quand on le traite par le chlorure de chaux [1].

Triuréide dipyruvique $C^9H^{12}Az^6O^5$.

Un mélange de parties égales d'urée et d'acide pyruvique, étant chauffé à 100 degrés, se convertit rapidement en un liquide limpide, qui peu à peu s'épaissit et finit, après une heure de réaction, par se transformer en une masse blanche entièrement solide. Si l'on traite cette substance par 200 à 250 fois son poids d'eau bouillante, on obtient une solution qui se prend par le refroidissement en une gelée épaisse, formée de fines aiguilles, et tellement volumineuse que la solution cristallisée, renfermant à peine 4 grammes de matière solide, suffit à remplir une capsule de 1200 grammes.

Ce composé constitue la *triuréide dipyruvique*

$$C^9H^{12}Az^6O^5,$$

formée suivant l'équation

$$2C^3H^4O^3 + 3COAz^2H^3 = C^9H^{12}Az^6O^5 + 4H^2O.$$

La formule de ce corps est établie par ses dédoublements et par les analyses suivantes :

I.	Matière	0,2575
	Acide carbonique	0,3545
	Eau	0,098
II.	Matière	0,256
	Acide carbonique	0,357
	Eau	0,098

[1] BAEYER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 222.

III.	Matière	0,248
	Acide carbonique	0,303
	Eau	0,084
IV.	Matière	0,1691
	Azote	44cc,3
	Température	18°,2
	Hauteur barométrique	762
V.	Matière	0,243
	Azote	60cc,5
	Température	9°
	Hauteur barométrique	765

	Trouvé.					Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	V.	$C^9H^{12}Az^6O^5$.
C...	37,51	38,02	37,90	»	»	38,03
H..	4,23	4,35	4,28	»	»	4,57
Az..	»	»	»	30,34	29,37	29,57
O...	»	»	»	»		27,83
						100,00

Cette triuréide prend aussi naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique étendu sur le pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$; en même temps il se forme de l'urée

$$2C^5H^8Az^4O^3 = COAz^2H^4 + C^9H^{12}Az^6O^5.$$

La *triuréide dipyruvique* forme de longues aiguilles minces enchevêtrées en masses légères, d'aspect cotonneux. Elle ne fond pas par la chaleur, mais elle se détruit avec production de vapeurs cyaniques et de charbon. Presque insoluble dans l'eau froide, elle exige plus de 250 fois son poids d'eau bouillante pour se dissoudre. La potasse, la soude, l'ammoniaque, l'eau de baryte, l'eau de chaux la dissolvent facilement à froid, mais sans contracter de combinaisons avec elle. Une solution ammoniacale, abandonnée dans le vide, laisse la triuréide pyruvique

inaltérée. Les acides, même l'acide carbonique, la précipitent de ses solutions alcalines sous la forme d'une masse gélatineuse constituée par de fines aiguilles. Une ébullition de quelques minutes avec les alcalis détruit cette uréide. En employant l'eau de baryte, séparant l'excès de baryte par un courant d'acide carbonique, on obtient une solution qui laisse déposer par concentration des losanges de pyvurile et retient de l'urée et du pyruvate de baryum, facile à reconnaître au moyen de la coloration rouge que lui communique un cristal de sulfate ferreux, et de la teinte jaune qu'il prend par la dessiccation à 100 degrés, en se transformant en une masse gommeuse insoluble dans l'eau

$$C^9H^{12}Az^6O^5 + 2H^2O = COAz^2H^4 + C^5H^8Az^4O^3 + C^3H^4O^3.$$

Elle ne précipite aucun sel métallique, si ce n'est l'azotate de mercure. Sa solution potassique donne un précipité blanc, abondant, avec l'azotate d'argent.

Chauffée avec l'acide azotique, elle donne de l'urée et le dérivé nitré $C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$.

$$C^9H^{12}Az^6O^5 + 2AzO^3H = 2C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2 + COAz^2H^4 + 2H^2O.$$

Enfin la triuréide pyruvique se convertit, par l'action de l'acide pyruvique à 100 degrés, en un corps amorphe constituant une uréide plus condensée.

Uréides pyruviques condensées.

Par l'action de la chaleur sur le pyvurile ou en faisant réagir un excès d'acide pyruvique sur l'urée, on obtient des produits de condensation de l'urée et de l'acide pyruvique, plus riches en carbone et moins riches en azote que les précédents.

Ces corps sont tous amorphes, complétement insolubles dans l'eau, plus ou moins facilement solubles dans les alcalis, précipitables de leurs solutions alcalines par les

acides, même par l'acide carbonique, inattaquables par les acides, se décomposant sans fondre, par une chaleur élevée. Il n'est pas possible de déterminer exactement leurs formules, car rien n'indique qu'on ait en main des espèces chimiques et non des mélanges de divers corps amorphes, très-voisins les uns des autres par leur composition.

Néanmoins les analyses montrent que ces corps amorphes dérivent, comme les précédents, de l'union de plusieurs molécules d'acide pyruvique et d'urée avec élimination d'eau.

L'un de ces composés se produit en même temps que la triuréide dipyruvique $C^9H^{12}Az^6O^5$. Quand on a épuisé celle-ci par l'eau bouillante, il reste une poudre blanche amorphe, complétement insoluble dans l'eau, et se distinguant des autres uréides condensées en ce qu'elle se dissout immédiatement dans les alcalis sans passer par l'état gélatineux. D'après un seul dosage de carbone et d'hydrogène, ce corps paraîtrait constituer la *tétra-uréide tripyruvique* $C^{13}H^{16}Az^8O^7$.

$0^{gr},2355$ de matière ont donné $0^{gr},340CO^2$ et $0^{gr},086C^2O$.

	Trouvé.	Calculé.
C.....	39,38	39,89
H.....	4,05	4,83

Un autre corps amorphe prend naissance par l'action d'une température de 170 degrés, maintenue quelques jours, sur le pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$. Ce dernier devient alors jaunâtre, et, si on l'épuise par l'eau bouillante, on enlève une portion soluble, amorphe, brune, tandis que la plus grande partie est complétement insoluble. Cette portion insoluble se gonfle par l'action des alcalis, devient gélatineuse et finit par s'y dissoudre au bout de vingt-quatre heures.

Les acides la reprécipitent de cette solution sous la forme d'une gelée très-volumineuse qui se convertit, par la des-

siccation, en une masse cornée. Elle est inattaquable par la potasse bouillante et l'acide azotique.

Les analyses se rapprochent de la composition d'une *tétra-uréide tétrapyruvique* $C^{16}H^{16}Az^{8}O^{8}$.

I.	Matière	0,227
	Acide carbonique	0,354
	Eau	0,081
II.	Matière	0,332
	Acide carbonique	0,510
	Eau	0,1175
III.	Matière	0,350
	Azote	67cc,8
	Température	10°
	Hauteur barométrique	761

	Trouvé.			Calculé.
	I.	II.	III.	$C^{16}H^{16}Az^{8}O^{8}$.
C	42,57	41,89	»	41,87
H	3,96	3,93	»	3,56
Az	»	»	23,21	25,00

Enfin, quand on fait réagir un excès d'acide pyruvique sur l'urée, il se forme une masse blanche, insoluble, présentant tous les caractères apparents du corps précédent. Cette uréide se gonfle dans les alcalis en donnant des solutions gélatineuses. La solution ammoniacale peut perdre toute l'ammoniaque en excès par l'ébullition, sans rien déposer. Elle est précipitée par tous les acides, y compris l'acide carbonique, par le bicarbonate de soude, l'eau de chaux, l'eau de baryte, les sels alcalino-terreux et les sels métalliques. Tous ces précipités sont des gelées transparentes. Celui que fournissent les acides se redissout facilement à chaud dans les carbonates alcalins, mais, après avoir été séché à 100 degrés, il ne se dissout plus que lentement dans les alcalis caustiques.

La solution ammoniacale, évaporée à 100 degrés, fournit des paillettes brillantes et légères d'un dérivé ammoniacal, qui se redissout très-lentement dans l'eau, mais qui, après avoir été desséché à 120 degrés, n'y est plus que partiellement soluble, même après une ébullition prolongée. Il paraît alors avoir perdu une partie de son ammoniaque.

Ce corps, desséché à 120 degrés, a été soumis à l'analyse :

I.	Matière	0,337
	Acide carbonique	0,507
	Eau	0,125
II.	Matière	0,284
	Azote	59^{cc}
	Température	8°
	Pression	761^{mm}

	I.	II.
C	41,02	»
H	4,12	»
Az	»	25,12

Ces chiffres se rapprochent des précédents.

Il n'y a pas d'intérêt à établir des formules rigoureuses pour ces corps amorphes : il suffit de montrer que, dans leur formation, l'acide pyruvique s'est ajouté aux premières uréides, de telle sorte que la teneur en carbone a beaucoup augmenté, tandis que la quantité d'azote pour 100 a diminué.

Action de l'acide pyruvique tribromé sur l'urée.

L'acide tribromopyruvique et l'urée étant mélangés par parties égales, et le mélange chauffé à 100 degrés pendant quelques heures, il se fait une vive réaction. La masse, d'abord liquide, finit par se solidifier. On la purifie en la

lavant avec un peu d'eau froide et reprenant la poudre blanche par 10 fois environ son poids d'eau bouillante.

Ce composé renferme $C^5H^3Br^3Az^4O^2$; sa formule a été établie par les analyses suivantes :

I.	Matière	0,209
	Acide carbonique	0,1116
	Eau	0,022
II.	Matière	0,200
	Acide carbonique	0,111
	Eau	0,0205
III.	Matière	0,1905
	Bromure d'argent	0,2795
IV.	Matière	0,177
	Bromure d'argent	0,255
V.	Matière	0,2585
	Bromure d'argent	0,370
VI.	Matière	0,231
	Dosage d'azote par la chaux sodée; l'ammoniaque obtenue sature (SO^4H^2)	0,012
VII.	Matière	0,2570
	Azote	31cc,5
	Température	23°
	Hauteur	758mm

	Trouvé.							Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	$C^5H^3Br^3Az^4O^2$.
C....	15,13	15,14	»	»	»	»	»	15,34
H....	1,16	1,13	»	»	»	»	»	0,76
Br...	»	»	61,6	61,3	60,97	»	»	61,38
Az...	»	»	»	»	»	13,84	13,76	14,32
O....	»	»	»	»	»	»	»	8,20

Il correspond au pyvurile $C^5H^6Az^4O^3$, mais renferme 1 molécule d'eau de moins ; il est formé par l'union de

2 molécules d'urée et de 1 molécule d'acide tribromopyruvique avec élimination de 3 molécules d'eau :

$$C^3HBr^3O^3 + 2CO\,Az^2H^4 = C^5H^3Br^3Az^4O^2 + 3H^2O.$$

Il se présente sous la forme d'aiguilles légères, solubles à l'ébullition dans l'eau, l'alcool et l'alcool éthéré, peu solubles à froid. Il a une saveur âcre et provoque de nombreux éternuments. Il fond à 180 degrés en se détruisant. Il précipite à froid l'azotate d'argent ammoniacal, mais le précipité est mélangé de bromure d'argent et d'argent réduit.

L'acide pyruvique dibromé réagit également sur l'urée en donnant un corps cristallisé dont je n'ai pas poursuivi l'étude.

En résumé, l'action de l'acide pyvurique sur l'urée permet d'obtenir les corps cristallisés suivants :

$C^3H^2Az^2O^3$. Oxalylurée (acide parabanique).

$C^4H^4Az^2O^2$. Mono-uréide pyruvique.

$C^4H^3(AzO^2)Az^2O^2$. Mono-uréide pyruvique nitrée.

$C^5H^8Az^4O^3$. Diuréide pyruvique (pyvurile).

$C^9H^{12}Az^6O^6$. Triuréide dipyruvique.

Plus, divers corps amorphes constituant des uréides pyruviques condensées.

Enfin l'acide tribromopyruvique fournit le composé $C^5H^3Br^3Az^4O^2$, *anhydro-pyvurile tribromé.*

§ II. — Uréides glyoxyliques. — Synthèse de l'allantoïne.

Les recherches précédentes ayant montré que l'acide pyruvique donne avec l'urée le pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$, homologue de l'allantoïne, et l'acide pyruvique présentant avec l'acide glyoxylique les mêmes relations d'homologie

que l'on observe entre l'aldéhyde et l'acétone

$$\underbrace{C^3H^4O^3}_{\text{Acide pyruvique.}} \qquad \underbrace{C^2H^2O^3}_{\text{Acide glyoxylique.}}$$

on était amené à supposer que l'acide glyoxylique donnerait avec l'urée un composé de la formule $C^4H^6Az^4O^3$, isomérique ou identique avec l'allantoïne.

L'expérience a montré que le corps ainsi obtenu se confond par toutes ses propriétés avec l'allantoïne.

On opère absolument comme avec l'acide pyruvique. 1 partie d'acide glyoxylique et 2 parties d'urée sont chauffées à 100 degrés pendant huit à dix heures; la masse est reprise par 4 fois son poids d'alcool bouillant et le résidu, insoluble dans l'alcool, est dissous dans 12 à 15 fois son poids d'eau bouillante. La solution laisse déposer des cristaux que l'on purifie en les dissolvant dans 25 parties d'eau à 100 degrés et en abandonnant la solution à un refroidissement lent. On obtient ainsi de beaux prismes durs, bien formés, doués de beaucoup d'éclat.

Ces cristaux analysés ont donné des chiffres correspondant à la formule $C^4H^6Az^4O^3$.

I.	Matière.....	0,2805
	Acide carbonique....	0,312
	Eau	0,1005
II.	Matière.....	0,2585
	Acide carbonique....	0,288
	Eau	0,091
III.	Matière.....	0,152
	Azote	$45^{cc},6$
	Température.... ...	16°,6
	Hauteur barométrique.	761^{mm}
IV.	Matière.....	0,302
	Azote	$93^{cc},5$
	Température..... ..	20°
	Hauteur barométrique.	762^{mm}

	Trouvé.				Calculé.
	I.	II.	III.	IV.	$C^4H^6Az^4O^3$
Carbone...	30,33	30,38	»	»	30,38
Hydrogène.	3,98	3,90	»	»	3,80
Azote....	»	»	34,93	35,51	35,44
Oxygène...	»	»	»	»	38,38
					100,00

D'après son mode de production, ce corps est une diuréide glyoxylique, dont la formation est représentée par l'équation

$$\underbrace{C^2H^2O^3}_{\text{Acide glyoxylique.}} + 2CO\,Az^2H^4 = \underbrace{C^4H^6Az^4O^3}_{\text{Diuréide glyoxylique.}} + 2H^2O$$

L'identité de cette diuréide avec l'allantoïne a été démontrée par l'ensemble des caractères suivants :

1° Elle donne de l'oxalate par l'ébullition avec l'eau de baryte.

2° Elle se dissout dans les alcalis et en est précipitée par l'acide acétique.

3° Elle précipite l'azotate mercurique et l'azotate d'argent ammoniacal.

4° Elle présente la même solubilité dans l'eau.

5° Enfin, elle possède la même forme cristalline.

Ces deux dernières déterminations sont seules caractéristiques. L'allantoïne, en effet, n'a pas des réactions nettes qui puissent permettre d'affirmer son identité : ses propriétés dépendent du résidu de l'acide glyoxylique, et toute autre uréide glyoxylique pourrait subir le même ordre de transformation : par exemple, la formation d'oxalate par la baryte bouillante, la production d'hydantoïne sous l'influence de l'acide iodhydrique.

La composition de la diuréide glyoxylique une fois éta-

blie, on a déterminé sa solubilité comparativement à celle de l'allantoïne de l'acide urique.

A cet effet, après avoir dissous chacun des corps dans 25 parties d'eau bouillante, on a abandonné la solution dans un grand bain-marie préalablement chauffé à 100 degrés pour que le refroidissement fût très-lent. Après vingt-quatre heures, chaque ballon renfermait des cristaux nets et bien déterminés, présentant le même aspect à l'œil nu et au microscope.

Les solutions surnageantes furent décantées et évaporées dans des capsules tarées, la température des deux étant également de 21°,8.

La solution de l'allantoïne de l'acide urique pesait 10 grammes et a laissé un résidu pesant $0^{gr},0795$.

Celle de la diuréide glyoxylique pesait $20^{gr},659$ et a laissé un résidu de $0^{gr},1555$.

Ce qui donne, pour 1 partie d'allantoïne, 131,2 parties d'eau, et pour 1 partie d'uréide glyoxylique, 131,8 parties. La solubilité est donc la même pour les deux corps.

La forme cristalline de l'allantoïne de l'acide urique a été indiquée par M. Dauber [1].

Quant à la diuréide glyoxylique, M. Henninger a bien voulu se charger d'en mesurer les cristaux, et ses déterminations coïncident avec celles de M. Dauber.

Les cristaux dérivent du type clinorhombique ; ce sont des prismes modifiés par des faces a^1, h^1 et p, et prolongés dans le sens de l'axe transversal.

Les chiffres suivants indiquent les angles mesurés directement et comparés aux angles trouvés par M. Dauber.

---

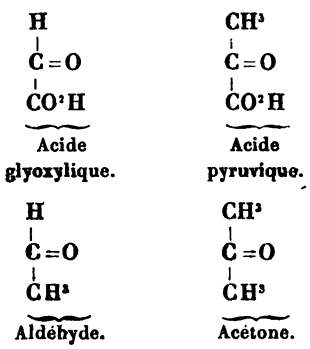
(1) Dauber, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XXI, p. 68.

Formes observées.	A. HENNINGER. ma^1h^1p.	DAUBER. ma^1h^1p.
	° ′	° ′
Angles des axes	86 52	86 43
mm	65 47	65 27
mh^1.....	122 55	122 43
ph^1.....	93 8	93 17
pa^1.....	135 52	135 50
a^1h^1	130 56	130 52

L'identité de la diuréide glyoxylique avec l'allantoïne est donc établie par l'ensemble des caractères.

§ III. — Constitution des uréides glyoxyliques et pyruviques.

L'allantoïne et ses dérivés forment une série homologue avec les uréides pyruviques, l'acide glyoxylique présentant avec l'acide pyruvique le même genre d'homologie que l'aldéhyde et l'acétone.



L'allantoïne traitée par l'acide chlorhydrique ou l'acide azotique fournit des dérivés analogues aux uréides pyruviques. En effet, Pelouze a décrit un acide allanturique, auquel Gerhardt assigne la formule $C^8H^4Az^2O^5$, qui serait

identique avec l'acide lantanurique de Schlieper et représenterait la mono-uréide glyoxylique ou glyoxylurée.

$$\underbrace{C^3H^4Az^2O^3}_{\text{Glyoxylurée.}} = \underbrace{C^2H^2O^3}_{\text{Acide glyoxylique.}} + \underbrace{CO\,Az^2H^4}_{\text{Urée.}} - H^2O.$$

Mais l'acide allanturique et l'acide lantanurique ne paraissent pas avoir été obtenus à l'état de pureté. Strecker et Medicus (1), en décomposant l'acide uroxanique $C^5H^8Az^4O^6$, ont obtenu la glyoxylurée pure, cristallisée en touffes d'aiguilles brillantes.

D'autre part, par l'action de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique sur l'allantoïne, M. Mulder (2) a préparé un acide allanturique auquel il assigne la formule $C^7H^{10}Az^6O^6$; ce serait une triuréide diglyoxylique.

$$C^7H^{10}Az^6O^6 = 2C^2H^2O^3 + 3CO\,Az^2H^4 - 3H^2O.$$

La formation de ces deux uréides glyoxyliques est comparable à celle de la mono-uréide pyruvique $C^4H^4Az^2O^2$ et de la triuréide pyruvique $C^9H^{12}Az^6O^5$, qui prennent naissance dans l'action de l'acide chlorhydrique plus ou moins concentré sur le pyvurile $C^5H^6Az^4O^3$, homologue de l'allantoïne.

Les uréides glyoxyliques renferment une molécule d'eau de plus; il est néanmoins permis d'établir la série suivante :

$\underbrace{C^4H^6Az^4O^3}_{\text{Allantoïne.}}$	$\underbrace{C^5H^6Az^4O^3}_{\text{Pyvurile.}}$
$\underbrace{C^3H^2Az^2O^2, H^2O}_{\text{Glyoxylurée de Strecker. (Acide allanturique de Pelouze.)}}$	$\underbrace{C^4H^4Az^2O^2}_{\text{Mono-uréide pyruvique.}}$

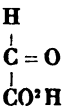
(1) Strecker et Medicus, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXXV, p. 235. — Medicus, *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. IX, p. 1662.

(2) Mulder, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLIX, p. 349.

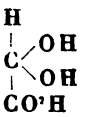
$C^7H^8Az^6O^5, H^2O$	$C^9H^{12}Az^6O^5$
Acide allanturique de Mulder.	Triuréide dipyruvique.
$C^3H^4Az^2O^2$	$C^4H^6Az^2O^2$
Hydantoïne.	Lactyl-urée de Urech.

Il nous reste maintenant à déterminer la constitution de l'allantoïne, du pyvurile et des corps de leurs séries.

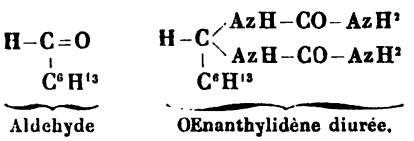
Que nous donnions à l'acide glyoxylique la formule



ou la formule

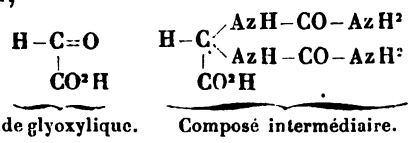


l'une et l'autre représenteront un acide aldéhydique. Or les aldéhydes s'unissent à l'urée, en éliminant leur atome d'oxygène à l'état d'eau par combinaison avec 2 atomes d'hydrogène de 2 molécules d'urée (¹) :



Aldehyde œnanthylique.	Œnanthylidène diurée.

Avec l'acide glyoxylique une réaction analogue a lieu tout d'abord,



Acide glyoxylique.	Composé intermédiaire.

(¹) H. Schiff, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXV, p. 801; 1867.

mais de plus, comme nous l'observons dans la formation de l'éthylhydantoïne, une molécule d'eau s'élimine aux dépens du groupe CO^2H et d'un des groupes AzH^2 des résidus d'urée, ce qui nous donne pour l'allantoïne la formule

$$\begin{array}{l} CH \begin{cases} AzH - CO - AzH^2 \\ AzH \end{cases} \\ \quad | \qquad\qquad\qquad CO \\ CO - AzH \end{array}$$

L'allantoïne est donc la diuréide glyoxylique.

Cette formule rend compte des principales réactions de l'allantoïne : production d'hydantoïne et d'urée par l'action de l'acide iodhydrique, formation d'oxalate par ébullition avec la baryte. Il est à remarquer que Liebig et Wöhler représentaient cette décomposition par l'équation

$$C^4H^6Az^4O^3 + 4H^2O = 4AzH^3 + 2C^2O^4H^2,$$

qui ne tenait pas compte des résidus d'urée contenus dans l'allantoïne, et qui la faisait considérer comme une sorte d'amide oxalique.

D'après son mode de production, l'allantoïne devrait donner de l'urée (ou du moins ses produits de dédoublement, acide carbonique et ammoniaque) et de l'acide glyoxylique. Ce dernier étant décomposé lui-même par les alcalis, en acide oxalique et en acide glycolique, ce sont ces deux acides qu'on devrait obtenir comme produits de dédoublement de l'allantoïne par la baryte.

MM. Claus et Emde [1], qui ont étudié de nouveau l'action de la baryte, ont effectivement obtenu, outre l'ammoniaque, de l'acide carbonique et de l'acide oxalique ; mais ils ont en vain cherché l'acide glycolique : ils n'ont trouvé que de l'acide acétique, et ils admettent que l'acide glyoxy-

---

[1] Claus et Emde, *Deuts. chem. Gesellsch.*, t. VII, p. 266 ; 1874.

lique se dédouble dans ces circonstances suivant l'équation

$$\underbrace{3\,(C^2H^2O^3)}_{\text{Acide glyoxylique.}} + H^2O = \underbrace{2\,C^2O^4H^2}_{\text{Acide oxalique.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Acide acétique.}}.$$

Il existe un autre dérivé de l'allantoïne, le *glycolurile* $C^4H^6Az^4O^2$, que MM. Strecker et Reinecke ont préparé par hydrogénation de l'allantoïne, et qui en diffère par l'enlèvement d'un atome d'oxygène. D'après le dédoublement que subit le glycolurile en fixant de l'eau (production d'urée et d'acide hydantoïque), on lui a attribué la formule

$$\begin{array}{l} CH^2-AzH \\ | \qquad\quad \diagdown \\ C \;-\; AzH \quad CO \\ \| \qquad\quad \diagup \\ Az-CO-AzH^2 \end{array}$$

mais elle ne s'accorde pas avec celle de l'allantoïne, et je n'en vois aucune qui puisse satisfaire l'esprit. La préparation et la nature du glycolurile me paraissent devoir nécessiter de nouvelles recherches.

En adoptant la formule de l'allantoïne à laquelle conduit la synthèse, on a pour l'acide allanturique ou glyoxylurée la formule

$$\begin{array}{l} CH(OH)-AzH \\ | \qquad\quad \diagdown \\ CO \;-\; AzH \quad CO, \\ \qquad\quad \diagup \end{array}$$

et l'acide allanturique de Mulder ou triuréide glyoxylique doit être

$$CO \begin{array}{l} \diagdown AzH-CH-AzH-CO-AzH-CH-AzH \\ \diagup AzH-CO \qquad\qquad\qquad\qquad | \qquad\qquad \diagdown \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CO-AzH \quad CO \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad \diagup \end{array} + H^2O.$$

La constitution des uréides pyruviques est absolument analogue.

Le pyvurile, homologue de l'allantoïne, est

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \quad \diagup AzH-CO-AzH^2 \\ C \\ | \quad \diagdown AzH \quad \diagdown \\ CO-AzH \quad CO \\ \qquad\qquad \diagup \end{array}$$

La mono-uréide pyruvique, comparable à la mono-uréide glyoxylique, est

$$\begin{array}{l} CH^3 \\ | \\ C = Az \\ | \\ CO-AzH \end{array} \Big\rangle CO$$

et son dérivé nitré

$$\begin{array}{l} CH^2(AzO^2) \\ | \\ C = Az \\ | \\ CO-AzH \end{array} \Big\rangle CO$$

A l'inspection de cette dernière formule, on comprend facilement comment le brome, agent de substitution et d'oxydation, convertit ce corps en bromopicrine et en acide parabanique, et cette transformation vient à l'appui de l'opinion qui considère l'acide parabanique comme étant de l'oxalylurée. On a en effet

$$\begin{array}{l} CH^2(AzO^2) \\ | \\ C = Az \\ | \\ CO-AzH \end{array} \Big\rangle CO + Br^6 + H^2O = \underbrace{CBr^3(AzO^2)}_{\text{Bromopicrine.}} + \underbrace{\begin{array}{l} CO-AzH \\ | \\ CO-AzH \end{array} \Big\rangle CO}_{\text{Oxalylurée.}} + 3HBr.$$

Quant à la triuréide dipyruvique $C^9H^{12}Az^6O^5$, qui représente 2 molécules de pyvurile $C^5H^8Az^4O^3$, moins 1 molécule d'urée, elle doit être

$$CO \Big\langle \begin{array}{l} AzH-C(CH^3)-AzH-CO-AzH-C(CH^3)-AzH \\ \quad\quad\quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ AzH-CO \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad CO \quad - \quad AzH \end{array} \Big\rangle CO.$$

C'est d'après l'analogie avec ce composé que j'ai établi la formule donnée plus haut pour l'acide allanturique de Mulder.

CHAPITRE III.

URÉIDES MALIQUES.

§ I. — Action de l'asparagine sur l'urée.

Les recherches précédentes réalisant la synthèse totale des dérivés uriques de la série dite *parabanique*, j'ai tenté

d'obtenir également ceux de la série de l'alloxane, en partant des uréides maliques. J'ai été guidé dans cette étude par les raisonnements suivants :

L'alloxane, $C^4H^2Az^2O^4$, n'est autre que la mésoxalylurée ; elle renferme les éléments d'une molécule d'acide mésoxalique $C^3H^2O^5$ et d'une molécule d'urée $COAz^2H^4$, unies avec élimination de 2 molécules d'eau.

Il y a donc lieu de penser qu'une uréide malique (1 molécule d'acide malique, plus 1 molécule d'urée, moins 2 molécules d'eau) $C^5H^6Az^2O^4$ pourrait se convertir en alloxane par une oxydation convenable, suivant l'équation

$$C^5H^6Az^2O^4 + O^4 = C^4H^2Az^2O^4 + 2H^2O + CO^2.$$

A l'appui de cette manière de voir, rappelons que l'acide malique se convertit par l'oxydation en acide malonique (Dessaignes). La malylurée $C^5H^6Az^2O^4$ pourrait donc fournir, par une réaction parallèle, la malonylurée $C^4H^4Az^2O^3$ (*acide barbiturique* de Baeyer) ; et cette malonylurée se convertirait en alloxane par une oxydation plus avancée.

J'ai réussi à obtenir l'uréide malique $C^5H^6Az^2O^4$ au moyen des réactions suivantes :

L'asparagine (amide amido-succinique), chauffée avec de l'urée, s'y unit avec élimination d'eau et d'ammoniaque :

$$\underbrace{C^4H^8Az^2O^3}_{\text{Asparagine.}} + \underbrace{COAz^2H^4}_{\text{Urée.}} = \underbrace{C^5H^7Az^3O^3}_{\text{Amide malyluréique.}} + H^2O + AzH^3,$$

et ce nouveau composé, tout à la fois amide et urée composée, se transforme en uréide malique $C^5H^6Az^2O^4$, par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, en même temps qu'il se forme du chlorure d'ammonium.

$$\underbrace{C^5H^7Az^3O^3}_{\text{Amide malyluréique.}} + H^2O + HCl = \underbrace{C^5H^6Az^2O^4}_{\text{Acide malyluréique.}} + AzH^4Cl.$$

C'est cet acide malyluréique que j'ai soumis à l'action des agents oxydants, dans le but de le transformer en alloxane, suivant l'équation indiquée plus haut, ou même en malonylurée.

L'acide azotique, le permanganate de potasse, l'acide chromique, l'oxyde puce de plomb n'ont pas donné des résultats satisfaisants.

J'ai eu recours alors à l'action du brome, soit seul, soit en présence de l'eau. Dans ces conditions, la réaction est complexe et les produits varient, suivant la proportion des réactifs, le temps de chauffe, etc. Il a été possible d'isoler ainsi divers composés bromés dont les réactions ont été étudiées. Je n'ai pas réussi à réaliser leur transformation en alloxane, mais quelques-uns de ces dérivés fournissent une solution analogue à celle de la murexide et dont les propriétés se confondent avec celles des solutions d'isomurexide de Grégory, ou isoalloxanate d'ammonium.

Les recherches sur les uréides maliques comprennent donc l'asparagine uréique, ou mieux amide malyluréique $C^5H^7Az^3O^3$, l'acide malyluréique $C^5H^6Az^2O^4$, et les corps dérivés de ce dernier par l'action du brome.

Amide malyluréique.

L'amide malyluréique, $C^5H^7Az^3O^3$, constitue le produit de réaction de l'asparagine et de l'urée. Pour l'obtenir, on mélange intimement 2 parties d'asparagine avec 1 partie d'urée et l'on chauffe le tout à 125 degrés pendant une douzaine d'heures. La masse entre en fusion, dégage de l'ammoniaque et finit par se solidifier entièrement en se colorant en noir. On reprend le tout par un poids d'eau bouillante égal à environ 2 fois le poids de l'asparagine mise en réaction, on fait bouillir avec un peu de noir animal et l'on filtre. Par le refroidissement, il se sépare des cristaux colorés qui sont purifiés par de nouvelles cristallisations en

présence de noir animal, mais qui gardent toujours une légère teinte jaune, si leur production a eu lieu à une température supérieure à 125 degrés.

Ce sont des rhomboèdres aigus, brillants, solubles dans environ 5 fois leur poids d'eau à 100 degrés, très-peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et l'éther, fusibles, en se décomposant, entre 230 et 235 degrés.

Le rendement est faible, car il ne dépasse pas 50 pour 100 du poids de l'asparagine employée. Il se produit en même temps une matière d'un jaune brun, présentant une fluorescence verte, très-soluble dans l'eau, et dont la solution, évaporée lentement, abandonne une masse gommeuse où apparaissent quelques cristaux. Cette substance, dont je n'ai pas encore déterminé la nature, résulte de l'action de l'urée sur l'amide malyluréique déjà formée. Je l'ai reproduite en effet, en chauffant à 125 degrés un peu d'amide malyluréique pure avec de l'urée.

L'amide malyluréique, bouillie avec de l'acide azotique ou de l'acide chlorhydrique, donne un sel d'ammonium et de l'acide malyluréique $C^5H^6Az^2O^4$.

Sa composition a été établie d'après les analyses suivantes, faites sur des échantillons séchés à 100 degrés :

I.	Matière	0,283
	Acide carbonique	0,397
	Eau	0,094
II.	Matière	0,3175
	Acide carbonique	0,447
	Eau	0,131
III.	Matière	0,3005
	Acide carbonique	0,425
	Eau	0,123
IV.	Matière	0,291
	Azote	$68^{cc},4$
	Température	13°
	Hauteur	756^{mm}

V.	Matière	0,319
	Azote	$75^{cc},7$
	Température	$24^{\circ},5$
	Hauteur	$759^{mm},5$

	I.	II.	III.	IV.	V.	$C^6H^7Az^2O^3$
Carbone...	38,25	38,39	38,68	»	»	38,21
Hydrogène.	3,79	4,58	4,55	»	»	4,45
Azote.....	»	»	»	27,5	26,4	26,75
Oxygène...	»	»	»	»	»	30,59
						100,00

Acide malyluréique.

On prépare l'acide malyluréique $C^6H^6Az^2O^4$, en faisant bouillir l'amide précédente avec 4 fois son poids d'acide chlorhydrique; on concentre à consistance pâteuse, puis on finit l'évaporation au bain-marie jusqu'à expulsion totale de l'acide chlorhydrique.

La masse sèche étant reprise par 3 fois son poids d'eau bouillante, la solution abandonne par le refroidissement des cristaux d'acide malyluréique, tandis que le chlorure d'ammonium reste en solution. On purifie l'acide par de nouvelles cristallisations en présence du noir animal.

L'acide malyluréique se présente sous la forme de prismes blancs ou légèrement teintés en jaune, brillants, presque insolubles dans l'alcool, solubles dans 4 fois leur poids d'eau à 100 degrés, fondant entre 215 et 220 degrés, en se détruisant.

Séché à 100 degrés, il a donné à l'analyse :

I.	Matière	0,286
	Acide carbonique	0,3995
	Eau	0,100
II.	Matière	0,306
	Acide carbonique	0,427
	Eau	0,108

III.	Matière	0,271
	Azote	$43^{cc},2$
	Température	15°
	Hauteur	$757^{mm},5$

	I.	II.	III.	$C^5H^6Az^2O^4$
Carbone...	38,09	38,05	»	37,97
Hydrogène.	3,88	3,92	»	3,79
Azote.....	»	»	18,50	17,72
Oxygène...	»	»	»	40,52
				100,00

Sa solution rougit le papier de tournesol et décompose les carbonates avec effervescence. Excepté le sel d'argent, tous les malyluréates sont solubles.

Le *sel de baryum*, obtenu par l'action de l'acide sur le carbonate de baryum et la concentration de la solution dans le vide, se présente sous l'aspect d'une poudre blanche, amorphe, renfermant $(C^5H^5Az^2O^4)^2Ba + H^2O$.

I. 0,314 de ce sel ont fourni 0,156 de sulfate de baryum.
II. 0,473 ont fourni 0,233 de sulfate.

Trouvé.	I.	II.	Calculé.
Ba pour 100	29,2	28,7	28,7

Traité à l'ébullition par l'acide azotique ordinaire, l'acide n'est que très-faiblement attaqué. Par l'action prolongée de l'acide azotique fumant, il fournit de très-petites quantités d'un dérivé nitré, formant de fines aiguilles d'un jaune pâle, se colorant en jaune par les alcalis, d'une saveur sucrée, se décomposant à 188 degrés avec explosion; mais la plus grande partie de l'acide malyluréique est détruite par l'acide azotique fumant, et la production du corps nitré est si faible qu'il n'a pas été possible de le purifier suffisamment pour arriver à des analyses concordantes.

L'action du permanganate de potasse sur l'acide malyluréique n'est pas plus avantageuse : la molécule se détruit

entièrement, et je n'ai pu isoler du produit de la réaction qu'un peu d'oxalate de potasse.

Le brome, à 100 degrés, soit seul, soit en présence de l'eau, réagit très-bien sur l'acide malyluréique et fournit des dérivés nombreux.

Action du brome sur l'acide malyluréique.

Lorsqu'on chauffe à 100 degrés, pendant vingt-quatre heures, 1 partie d'acide malyluréique avec 4 parties de brome et 5 parties d'eau, le brome disparaît, et, à l'ouverture des tubes, on constate un dégagement de gaz carbonique. Les tubes sont remplis d'une substance cristallisée, légère, que l'on sépare par filtration à la trompe, et qu'une ou deux cristallisations dans l'eau bouillante rendent parfaitement pure. Ce corps renferme $C^8H^4Br^6Az^4O^5,H^2O$.

Le liquide d'où il a été extrait est évaporé au bain-marie jusqu'à expulsion totale des vapeurs d'acide bromhydrique; le résidu, presque entièrement insoluble dans l'eau froide, est lavé avec un peu d'eau, qui enlève de l'acide oxalique et du bromure d'ammonium, provenant d'une décomposition plus avancée, et une trace d'une substance gommeuse, se colorant en rouge pourpre par l'action successive de l'acide azotique et de l'ammoniaque; cette matière rouge présente l'aspect et les réactions de la murexide ou plutôt des iso-alloxanates.

La portion insoluble dans l'eau froide est reprise par une grande quantité d'eau bouillante jusqu'à dissolution totale; et, par le refroidissement, il se sépare une poudre blanche, exigeant pour sa dissolution 400 fois son poids d'eau bouillante. Ce corps renferme $C^8H^4Br^4Az^4O^5$.

Enfin, les eaux mères d'où ce corps s'est séparé, étant suffisamment concentrées, laissent déposer une substance confusément cristallisée en paillettes légères, assez solubles dans l'eau; elle renferme $C^8H^5BrAz^4O^4$.

En variant les proportions d'eau et de brome, on obtient des proportions différentes de ces corps, mais il ne se fait pas de composés nouveaux.

Quand on chauffe l'acide malyluréique avec du brome sec, il se produit, outre les corps précédents, deux nouveaux composés, l'un amorphe, $C^9H^6Br^2Az^4O^5$, l'autre très-bien cristallisé, $C^4H^4Br^2Az^2O^3$.

Le premier se forme avec une quantité insuffisante de brome, le second avec un poids de brome égal à 4 fois le poids de l'acide et par une chauffe de quarante-huit à soixante-douze heures.

En résumé, l'action du brome sur l'acide malyluréique fournit les cinq composés suivants, dont nous établirons plus loin les équations de formation :

$$C^9H^6Br^6Az^4O^6,$$
$$C^9H^4Br^4Az^4O^5,$$
$$C^9H^6Br^2Az^4O^5,$$
$$C^8H^5Br\ Az^4O^4,$$
$$C^4H^4Br^2Az^2O^3.$$

Les formules de ces corps ont été déterminées non-seulement par l'analyse, mais surtout par leurs transformations sous l'influence des réactifs.

A l'inspection de ces formules, il est facile de voir que ces composés appartiennent à deux séries; dans l'une, qui renferme C^9, une molécule d'acide malyluréique a perdu un groupe CO^2, et s'est unie à une autre molécule non modifiée, en même temps que s'est opérée une substitution bromée. Dans l'autre, 2 molécules d'acide malyluréique se sont unies en perdant $2CO^2$, ou bien il s'est formé une uréide simple avec perte de CO^2, la réaction s'accompagnant toujours d'une substitution bromée.

De plus, il est à remarquer que ces corps bromés ne sont pas tous saturés, et que les corps $C^9H^6Br^2Az^4O^5$ et $C^9H^4Br^4Az^4O^5$ présentent avec le corps le plus riche

en brome $C^9H^4Br^6Az^4O^5,H^2O$ des rapports analogues à ceux des acides maléiques bromés et des acides bromo-succiniques.

Corps $C^9H^6Br^6Az^4O^6$. — Cette diuréide, que l'on peut appeler *malolacturile hexabromé,* car elle renferme des résidus bromés de la malylurée et de l'éthylène-lactylurée, se produit en plus grande quantité par l'action d'un excès de brome en présence de l'eau sur l'acide malyluréique. On emploie, pour 1 partie d'acide, 2 parties d'eau et 4 parties de brome. Après vingt-quatre heures de chauffe à 100 degrés, on laisse refroidir, on filtre à la trompe, et l'on recueille un corps déjà très-blanc, que l'on fait recristalliser 1 ou 2 fois dans 30 parties d'eau bouillante.

Sa production est représentée par l'équation

$$2\,(C^5H^6Az^2O^4) + 12\,Br = C^9H^6Br^6Az^4O^6 + CO^2 + 6\,HBr.$$

Le malolacturile hexabromé se sépare sous la forme de paillettes très-légères, d'un aspect nacré, d'un toucher talqueux. Peu soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau froide, il se dissout dans 35 fois son poids d'eau bouillante environ.

A 130 degrés, il n'a rien perdu de son poids; il fond à 250 degrés, en se décomposant, et donne à la distillation sèche du charbon et du bromoforme.

Sa composition a été établie d'après les analyses suivantes :

I.	Matière	0,4935
	Acide carbonique	0,2575
	Eau	0,05
II.	Matière	0,295
	Acide carbonique	0,161
	Eau	0,032
III.	Matière	0,308
	Acide carbonique	0,160
	Eau	0,027

IV.	Matière	0,311
	Acide carbonique	0,160
	Eau	0,029
V.	Matière	0,310
	Acide carbonique	0,163
	Eau	0,026
VI.	Matière	0,242
	Bromure d'argent	0,369
VII.	Matière	0,289
	Bromure d'argent	0,435
VIII.	Matière	0,313
	Bromure d'argent	0,474
IX.	Matière	0,357
	Azote	21^{cc},8
	Température	13°
	Hauteur	754^{mm}
X.	Matière	0,307
	Azote	19^{cc},4
	Température	11°
	Hauteur	762^{mm}
XI.	Matière	0,2995
	Azote	19^{cc}
	Température	16°
	Hauteur	7615^{mm}

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone	14,23	14,87	14,16	14,03	14,33
Hydrogène	1,12	1,20	0,98	1,03	0,93

	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.	XI.
Brome	64,44	64,22	64,49	»	»	»
Azote	»	»	»	7,06	7,38	7,42

La formule $C^9H^6Br^6Az^4O^6$ exige :

Carbone.....	14,47
Hydrogène.....	0,80
Brome.....	64,34
Azote.....	7,23
Oxygène.....	13,16
	100,00

Le malolacturile bromé n'est pas attaqué par l'acide azotique, même à l'ébullition.

Les alcalis, au contraire, le détruisent avec la plus grande facilité; il suffit de l'arroser avec quelques gouttes de potasse pour apercevoir de suite un trouble laiteux dû à la production de bromoforme; dans la solution, on constate la présence de bromure et d'oxalate de potassium.

Le brome, à 100 degrés, est sans action sur lui. Chauffé à la même température avec 10 fois son poids d'acide bromhydrique, il est lentement décomposé : après trois jours, plus de la moitié a disparu, les tubes renferment du brome libre et, si l'on évapore la solution au bain-marie, on obtient un résidu insoluble dans l'eau froide, présentant la composition et les caractères du corps $C^9H^4Br^4Az^4O^5$, dont la description vient ci-après. Cette transformation peut être représentée par l'équation

$$C^9H^6Br^6Az^4O^6 = C^9H^4Br^4Az^4O^5 + 2Br + H^2O.$$

La réaction inverse peut également se produire, et quand on chauffe le second terme de l'équation avec un excès de brome et de l'eau, il donne du malolacturile hexabromé.

Corps $C^9H^4Br^4Az^4O^5$. — Ce corps se produit, en même temps que le précédent, dans l'action de 4 parties de brome en présence de l'eau sur l'acide malyluréique, et se trouve dans les eaux mères bromhydriques.

On l'obtient en plus grande quantité en employant seu-

lement 3 parties de brome, 4 parties d'eau et 1 partie d'acide. La solution, filtrée pour la débarrasser d'une petite quantité de malolacturile bromé, est évaporée à siccité au bain-marie, et le résidu est repris par 400 fois son poids d'eau bouillante.

Par le refroidissement, le nouveau composé se sépare sous la forme d'une poudre blanche, légère, à reflets chatoyants, ne se décomposant qu'à une haute température et sans entrer préalablement en fusion.

Il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière	0,317
	Acide carbonique	0,219
	Eau	0,0285
II.	Matière	0,3245
	Acide carbonique	0,223
	Eau	0,023
III.	Matière	0,240
	Acide carbonique	0,166
	Eau	0,021
IV.	Matière	0,286
	Acide carbonique	0,1955
	Eau	0,022
V.	Matière	0,345
	Azote	$28^{cc},8$
	Température	$12^{\circ},8$
	Hauteur	761^{mm}
VI.	Matière	0,284
	Azote	$23^{cc},9$
	Température	15°
	Hauteur	768^{mm}
VII.	Matière	0,317
	Azote	$26^{cc},2$
	Température	$17^{\circ},2$
	Hauteur	$766^{mm},5$

Chauffé doucement avec un peu d'eau de baryte, il donne un sel de baryum violet, qui a l'aspect du dialurate de baryum, et qui devient blanc par l'ébullition. Ce sel de baryum violet, chauffé à siccité avec quelques gouttes d'acide azotique, fournit un résidu qui se colore en pourpre par l'addition d'ammoniaque. Cette matière pourpre présente non-seulement la teinte de la murexide, mais encore possède les réactions suivantes, considérées comme caractéristiques : elle se colore en bleu par la potasse, précipite en jaune les sels de zinc, et donne un précipité rose avec l'acétate mercurique.

Néanmoins, comme je n'ai jamais réussi à isoler de la murexide cristallisée dans ces réactions, le corps pourpre ainsi obtenu me semble plutôt être un isoalloxanate. J'y reviendrai plus loin.

L'ammoniaque fournit des résultats analogues. Le corps $C^9H^4Br^4Az^4O^6$ ne se dissout dans l'ammoniaque que lentement et par une ébullition prolongée. La solution, évaporée au bain-marie à siccité, laisse un résidu brun qui est traité par quelques gouttes d'acide azotique à chaud. Il reste une matière incolore, mélange d'azotate d'ammonium et d'un nouveau corps non isolé, dont la solution présente les réactions suivantes : avec l'ammoniaque à chaud, elle donne une couleur pourpre; avec la baryte, un précipité blanc qui se colore en violet à l'air; avec la potasse, un précipité blanc qui peu à peu devient pourpre.

Corps $C^9H^6Br^2Az^4O^5$. — Ce composé est en petites paillettes légères, jaunes, facilement solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther; il se produit en faible quantité quand on chauffe à sec, pendant vingt-quatre heures, 2 parties de brome et 1 partie d'acide malyluréique. Comme il est impossible d'être sûr de l'homogénéité d'une telle substance, on l'a soumise à l'analyse après une première cristallisation, puis on l'a fait recris-

talliser et on l'a analysée de nouveau. Les résultats sont assez concordants :

I.	Matière	0,304
	Acide carbonique	0,2965
	Eau	0,047
II.	Matière	0,298
	Acide carbonique	0,297
	Eau	0,044

	I.	II.
Carbone	26,59	27,10
Hydrogène	1,75	1,64

La formule $C^9H^6Br^2Az^4O^5$ exige :

Carbone	26,34
Hydrogène	1,41

Les analyses seraient insuffisantes pour faire adopter une formule, aussi celle qu'on a choisie dérive-t-elle d'une réaction caractéristique. En effet, le corps précédent, chauffé avec un excès de brome et de l'eau, se convertit en malolacturile hexabromé $C^9H^6Br^6Az^4O^6$.

$$C^9H^6Br^2Az^4O^5 + Br^6 + H^2O = C^9H^6Br^6Az^4O^6 + 2HBr.$$

Hydromalonylurée bibromée $C^4H^4Br^2Az^2O^3$.

Ce corps, le plus intéressant de tous ceux de la série, se produit dans l'action du brome sur l'acide malyluréique sec, en même temps que de petites quantités des corps précédemment décrits.

Pour l'obtenir en quantité notable, égale environ au poids de l'acide malyluréique mis en réaction, on chauffe celui-ci pendant trois jours, à 100 degrés, avec 5 parties de

brome. Comme il se fait beaucoup d'acide bromhydrique et que la pression est considérable dans les tubes, il est bon de ne mettre dans ceux-ci que peu de matière à la fois.

Le produit de la réaction est une masse cristalline, colorée par un excès de brome. On la dissout dans 5 fois son poids d'eau bouillante. Par le refroidissement, il se sépare des cristaux presque incolores, formés par un mélange du nouveau composé et d'un peu de malolacturile hexabromé. Après avoir enlevé ces cristaux, on concentre les eaux mères jusqu'à pellicule et on laisse refroidir. Les cristaux, légèrement colorés en jaune, qui se déposent, sont de l'hydromalonylurée bibromée presque pure. Quant aux dernières eaux mères, on les évapore à siccité au bain-marie ; elles fournissent alors un peu du composé amorphe $C^9H^4Br^4Az^4O^5$.

Les cristaux obtenus précédemment sont réunis et dissous dans 5 fois leur poids d'eau à l'ébullition, en présence d'un peu de noir animal. Quand la solution filtrée est refroidie jusqu'à 70 degrés, elle a à peu près déposé tout le mololacturile qu'elle renfermait. On la filtre de nouveau et on l'abandonne à un refroidissement très-lent en plaçant la capsule dans un bain-marie plein d'eau chaude.

Au bout de douze heures, le nouveau composé se dépose en beaux cristaux brillants, durs, formés de tables hexagonales d'un diamètre de 5 millimètres au moins.

La composition de ce corps a été établie d'après les analyses suivantes (le produit étant séché à 100 degrés).

I.	Matière.....	0,515
	Acide carbonique....	0,311
	Eau.....	0,069
II.	Matière.....	0,5015
	Acide carbonique....	0,303
	Eau.....	0,070

III.	Matière.....	0,313
	Acide carbonique....	0,190
	Eau.....	0,035
IV.	Matière.....	0,314
	Acide carbonique....	0,187
	Eau.....	0,042
V.	Matière.....	0,380
	Bromure d'argent ...	0,495
VI.	Matière.....	0,289
	Bromure d'argent ...	0,378
VII.	Matière.....	0,4055
	Azote	$35^{cc},7$
	Température	20°
	Hauteur	760^{mm}

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Carbone...	16,46	16,47	16,55	16,24	»	»	»
Hydrogène.	1,48	1,54	1,24	1,48	»	»	»
Brome.....	»	»	»	»	55,42	55,60	»
Azote.....	»	»	»	»	»	»	9,70

La forme $C^4H^4Br^2Az^2O^3$ exige :

Carbone.....	16,66
Hydrogène.....	1,38
Azote.....	9,75
Brome.....	55,55
Oxygène.....	16,66
	100,00

Ce corps renferme, comme on le voit, 2 atomes d'hydrogène de plus que la bibromomalonylurée (acide bibromobarbiturique), décrite par M. Baeyer, et qui est représentée par la formule $C^4H^2Br^2Az^2O^3$.

Il se dissout dans 4 à 5 fois son poids d'eau bouillante et dans environ 10 fois son poids d'eau froide. Il est assez

soluble dans l'alcool et dans l'éther; à 100 degrés, il n'est pas altéré, mais, maintenu plusieurs heures à 150 degrés, il perd son éclat et se convertit en une substance amorphe, très-peu soluble.

Chauffé doucement avec de l'eau de baryte, il donne une masse violette que l'ébullition convertit rapidement en un précipité blanc. Le sel violet, traité à chaud par l'acide azotique, puis par l'ammoniaque, fournit la coloration pourpre des isoalloxanates.

La réaction la plus intéressante est celle que présente l'ammoniaque. Si l'on chauffe très-doucement, sans aller à l'ébullition, une solution d'hydrobibromomalonylurée avec un peu d'ammoniaque étendue, on observe une coloration rose, qui devient de plus en plus foncée et passe au pourpre, à mesure que la solution absorbe l'oxygène de l'air. La liqueur présente absolument la même teinte que la murexide, dont elle offre, du reste, les réactions caractéristiques.

J'ai en vain essayé de retirer de la murexide cristallisée de ces solutions pourpres. Un examen plus attentif me porte à croire que la coloration de ces solutions est due à un corps plus soluble que la véritable murexide, et qui me paraît identique avec l'isomurexide de Gregory ou isoalloxanate d'ammonium.

Gregory a signalé, en effet, un corps rouge, analogue à la murexide, s'obtenant dans la préparation de celle-ci, mais en différant par sa facile solubilité dans l'eau (1).

Plus tard, M. Hardy (2), en traitant par l'ammoniaque de l'alloxane préalablement chauffée à 260 degrés, a obtenu un sel rouge, isomère de l'alloxanate d'ammonium et donnant avec les sels métalliques des précipités colorés, présentant

(1) Gregory, *Revue scientifique*, t. II, p. 19; 1840.
(2) Hardy, *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. I, p. 445; 1864.

la composition des alloxanates [1]. M. Hardy a appelé ces sels *isoalloxanates*, et il a montré qu'on n'en peut plus retirer ni alloxane, ni alloxantine. M. Magnier [2] a reproduit les isoalloxanates de M. Hardy, en oxydant l'acide urique par le brome et ajoutant de l'ammoniaque au produit de la réaction.

Voulant comparer les isoalloxanates aux composés rouges que m'ont fournis les uréides maliques, je les ai préparés, non avec le produit complexe qu'obtient M. Magnier, mais avec de l'alloxantine pure; il m'a été facile de constater qu'en faisant réagir dans certaines conditions l'ammoniaque sur l'alloxantine, on n'obtient pas de murexide vraie, mais des solutions pourpres présentant les caractères de l'isoalloxanate d'ammonium.

L'action de l'ammoniaque et des sels ammoniacaux sur l'alloxantine a déjà été étudiée par Liebig et Wöhler; ils ont constaté qu'en mélangeant des dissolutions bouillantes d'alloxantine et de chlorhydrate d'ammoniaque on voit la liqueur se colorer en pourpre, puis précipiter de l'uramile, tandis que de l'alloxane reste en dissolution.

Si, au contraire, on fait bouillir l'alloxantine avec un excès d'ammoniaque, il se produit d'abord une coloration pourpre qui disparaît, puis revient de nouveau à l'air, tandis qu'il se sépare des cristaux de murexide.

Tels sont les faits observés par Liebig et Wöhler et dont il est bien facile de vérifier la scrupuleuse exactitude; mais, si l'on fait agir l'ammoniaque sur l'alloxantine en variant les conditions, on arrive à d'autres résultats.

---

(1) La température de 260 degrés indiquée par M. Hardy m'a semblé trop élevée; il ne faut pas dépasser une température de 210 à 215 degrés, si l'on ne veut pas carboniser une partie de l'alloxane.

(2) *Bulletin de la Société chimique de Paris*, t. XXII, p. 56; 1874.

Si l'on chauffe à 70 degrés 1 gramme d'alloxantine, 100 grammes d'eau et 2 centimètres cubes d'ammoniaque, on observe une coloration pourpre intense et la liqueur ne dépose pas de cristaux d'uramile. Par l'addition d'eau de baryte à la solution, il se forme un précipité d'abord rouge, puis devenant violet-lilas par l'addition d'un excès d'eau de baryte et passant à l'état cristallin par la dessiccation. C'est ce qu'a observé M. Magnier avec l'isoalloxanate de baryum, à l'analyse duquel il a obtenu des chiffres de baryum variant de 44,19 à 46, 30.

En traitant de même l'hydromalonylurée bibromée dissoute dans l'eau par l'ammoniaque et chauffant à 70 degrés, on voit la liqueur devenir pourpre et prendre *absolument* la même couleur que l'alloxantine; par l'addition d'eau de baryte, il se forme un précipité cristallin rouge ou rouge violet, qui a donné à l'analyse des chiffres de baryum se rapprochant de ceux de l'isoalloxanate, car il a fourni 44,6 et 45,2 pour 100 de baryum.

Dans l'un et l'autre cas, les précipités barytiques disparaissent par l'addition d'acide acétique ; le liquide devient rose et précipite de nouveau par l'eau de baryte.

Les solutions pourpres obtenues soit avec l'alloxantine, soit avec l'hydromalonylurée, se comportent de la même façon avec les autres réactifs ; avec la potasse, elles donnent une coloration bleue ; elles précipitent l'azotate de cuivre en jaune pâle, l'azotate d'argent en violet, l'acétate de mercure en rose, l'acétate de plomb en rose ou en violet.

De plus, j'ai comparé ces liqueurs avec une solution d'isoalloxanate d'ammonium préparé par le procédé de M. Hardy, au moyen de l'alloxane chauffée à 215 degrés, et je n'ai pu saisir aucune différence dans leurs réactions.

Il me paraît donc que les solutions pourpres obtenues au

moyen des dérivés des uréides maliques sont identiques avec les isoalloxanates ; mais tous mes efforts ont été inutiles jusqu'ici pour retirer des précipités colorés qu'elles forment, soit de l'alloxane, soit de l'acide dialurique : c'est ce qui a déjà été observé par M. Hardy.

Si l'on évapore ces solutions pourpres au bain-marie, elles se décolorent peu à peu, deviennent jaunes et finissent par laisser un résidu formé d'une substance amorphe, jaunâtre, et de bromure d'ammonium. En dissolvant ce résidu dans l'acide azotique d'une densité de 1,41, et évaporant au bain-marie, on voit les parois de la capsule se colorer en rose, et par l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque, on obtient une masse d'un pourpre intense, dont la solution aqueuse présente tous les caractères de l'isoalloxanate d'ammonium.

Quand on ajoute goutte à goutte de l'eau de baryte à une solution chaude d'hydromalonylurée bibromée, il se forme un précipité violet qui disparaît d'abord par l'agitation, puis devient blanc et persistant. Ce précipité présente au microscope l'aspect de l'alloxanate ; séché à 100 degrés, il a donné à l'analyse 44,7 pour 100 de baryum. Or, suivant Liebig et Wöhler, l'alloxanate de baryum séché à 120 degrés retient $\frac{1}{2}$ molécule d'eau qu'il ne perd qu'à 150 degrés et est représenté par la formule

$$2(C^4H^2Az^2O^6Ba) + H^2O.$$

Cette formule exige 44,8 pour 100 de baryum.

L'action de l'ammoniaque ou de la baryte sur l'hydromalonylurée bibromée n'ayant pas donné de résultats satisfaisants, j'ai essayé de convertir ce corps en alloxane au moyen de l'oxyde d'argent, pensant réaliser l'équation

$$\begin{aligned} &C^4H^4Br^2Az^2O^3 + 4\,AgHO \\ &\quad = C^4H^2Az^2O^4 + 2\,AgBr + 2\,Ag + 3\,H^2O\,; \end{aligned}$$

il se forme effectivement dans cette réaction du bromure d'argent et de l'argent réduit ; mais le corps obtenu diffère de l'alloxane et de l'acide dialurique. Je n'ai pu l'obtenir à l'état de pureté ; c'est une masse gommeuse mélangée de cristaux, donnant avec l'eau de baryte un précipité blanc qui devient violacé à l'air, et se colorant facilement en pourpre par l'ammoniaque.

L'acide azotique n'agit pas, même à l'ébullition, sur l'hydromalonylurée bibromée.

Corps $C^8H^5BrAz^4O^4$.

Ce composé se produit en même temps que le malolacturile hexabromé, et le dérivé amorphe

$$C^9H^4Br^4Az^4O^5,$$

dans l'action du brome sur l'acide malyluréique en présence de l'eau. On emploie 2 parties de brome, 1 partie d'acide et 4 parties d'eau ; on chauffe à 100 degrés pendant huit à dix heures, on évapore à siccité, on lave le résidu avec quelques gouttes d'eau froide pour enlever l'acide oxalique et le bromure d'ammonium, puis on le fait dissoudre dans 400 fois son poids d'eau bouillante. On sépare, après le refroidissement, le corps peu soluble, et l'on concentre les eaux mères au huitième ; au bout de douze heures, il se sépare des paillettes légères, mal déterminées, colorées en jaune, et que l'on purifie par une recristallisation dans l'eau.

Un peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, ce corps se dissout dans 15 à 20 fois son poids d'eau bouillante.

Il a donné à l'analyse :

I.	Matière.....	0,285
	Acide carbonique...	0,324
	Eau.....	0,053

II.	Matière.....	0,301
	Acide carbonique...	0,3465
	Eau.....	0,065
III.	Matière.....	0,199
	Bromure d'argent...	0,126
IV.	Matière.....	0,2495
	Bromure d'argent...	0,1555
V.	Matière.....	0,3305
	Azote.....	$49^{cc},6$
	Température.....	13°
	Hauteur.....	761^{mm}.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Carbone....	31,00	31,39	»	»	»
Hydrogène..	2,06	2,39	»	»	»
Brome.....	»	»	26,94	26,51	»
Azote.....	»	»	»	»	17,7

La formule $C^8H^5BrAz^4O^4$ exige :

Carbone.....	31,89
Hydrogène.....	1,66
Brome.....	26,57
Azote.....	18,60
Oxygène.....	21,18
	100,00

La formule, que les analyses seraient insuffisantes à établir, a été contrôlée par la réaction que ce corps subit sous l'influence du brome. Chauffé avec du brome et de l'eau, il se convertit en hydrobibromomalonylurée.

$$C^8H^5BrAz^4O^4 + 4Br + 2H^2O = 2C^4H^4Br^2Az^2O^3 + HBr.$$

Il se détruit à 142 degrés sans fondre préalablement.

§ II. — Constitution des uréides maliques.

Les formules de constitution de l'acide malyluréique et de son amide doivent être dérivées de celle de l'asparagine.

Celle-ci étant l'amide de l'acide aspartique ou amidosuccinique

$$\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH-AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}$$

peut être représentée par deux formules différentes, suivant que l'un ou l'autre des groupes CO^2H est remplacé par le groupe $CO\,AzH^2$. En d'autres termes, il peut y avoir deux amides aspartiques

$$\begin{array}{c} \text{I.} \\ \left.\begin{array}{l} CO,AzH^2 \\ | \\ CH-AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}\right\} \end{array} \text{et} \begin{array}{c} \text{II.} \\ \left\{\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH-AzH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO-AzH^2 \end{array}\right. \end{array}$$

A laquelle des deux formules correspond l'asparagine?

On sait que l'urée, en réagissant sur les acides amidés, comme le glycocolle, la sarcosine, s'y unit avec élimination d'ammoniaque et d'eau, et que le groupement de l'urée se fixe là où était le résidu AzH^2 de l'acide amidé; ainsi, avec la sarcosine, on a, suivant M. Heintz,

$$\underbrace{\begin{array}{l} CH^2-Az(CH^3) \\ | \\ CO^2H \end{array}}_{\text{Sarcosine.}} + CO\begin{cases} AzH^2 \\ AzH^2 \end{cases} = \underbrace{\begin{array}{l} CH^2-Az(CH^3) \\ | \\ CO-AzH \end{array}}_{\text{Méthylhydantoïne.}} \Big\rangle CO + H^2O + AzH^3.$$

Urée.

L'urée réagit de la même façon sur l'asparagine, ainsi

que nous l'avons établi, pour donner l'amide malyluréique.

Si l'asparagine possède la formule de constitution I, l'amide malyluréique sera

I

$$\begin{array}{l} CO-AzH^2 \\ | \\ CH-AzH^2 \\ | \qquad\quad | \\ CH^2\ CO \\ | \qquad\quad | \\ CO-AzH^2 \end{array}$$

Si, au contraire, elle possède la formule II, l'amide malyluréique sera

II.

$$\begin{array}{l} CO-AzH \\ | \qquad\quad \diagdown CO \\ CH-AzH \\ | \qquad\quad \diagup \\ CH^2 \\ | \\ CO-AzH^2 \end{array}$$

Par conséquent l'acide malyluréique sera

I. II.

$$\left.\begin{array}{l} CO^2H \\ | \\ CH-AzH \\ | \qquad\quad | \\ CH^2\ CO \\ | \qquad\quad | \\ CO-AzH \end{array}\right\} \text{ ou bien } \left\{\begin{array}{l} CO-AzH \\ | \qquad\quad \diagdown CO \\ CH-AzH \\ | \qquad\quad \diagup \\ CH^2 \\ | \\ CO^2H \end{array}\right.$$

Avec la formule I, l'acide malyluréique pourra donner une uréide renfermant un acide à 3 atomes de carbone, c'est-à-dire appartenant au groupe de l'alloxane. Avec la seconde formule on arriverait au contraire à une uréide renfermant un résidu d'acide à 2 atomes de carbone, c'est-à-dire dérivée du groupe parabanique.

Comme, en fait, l'acide malyluréique fournit des isoalloxanates, ce sont les formules marquées du chiffre I

qui me semblent devoir être adoptées pour l'asparagine, l'amide malyluréique et l'acide malyluréique.

Il est moins facile d'établir la constitution des dérivés bromés, corps plus complexes. Cependant le malolacturile pourrait être

$$\begin{array}{llll} AzH-CH-CO-Az- & CBr^2 & & \\ | \quad\quad | & | & & \\ CO \quad CBr^2 & CO & CBr^2 & + H^2O \\ | \quad\quad | & | & | & \\ AzH-CO & AzH-CO & & \end{array}$$

c'est-à-dire qu'il serait formé par l'union de l'acide malyluréique bibromé et de l'éthylène-lactylurée tétrabromée. Quant au corps qu'on en peut dériver et qui renferme $C^9H^4Br^4Az^4O^5$, il me paraîtrait prématuré de chercher à établir sa constitution.

Le corps $C^9H^6Br^2Az^4O^5$, fournissant le lactomalurile hexabromé par l'action du brome et de l'eau, est peut-être

$$\begin{array}{llll} AzH-CH-CO-Az- & CBr & & \\ | \quad\quad | & \| & & \\ CO \quad CH^2 & CO & CBr & \\ | \quad\quad | & | & | & \\ AzH-CO & AzH-CO & & \end{array}$$

C'est un composé non saturé.

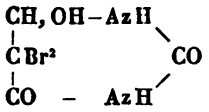
Il en est de même du corps $C^8H^5BrAz^4O^4$, qu'il est permis d'écrire

$$\begin{array}{llll} AzH-C- & Az- & CBr & \\ | O \quad \| & | & \| & \\ C \quad CH & CO & CH & \\ | \quad\quad | & | & | & \\ AzH-CO & AzH-CO & & \end{array}$$

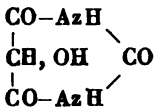
Enfin l'hydrobromomalonylurée $C^4H^4Az^2Br^2O^3$ peut être comparée à l'acide dialurique, et elle est représentée soit par

$$\begin{array}{ll} CBr^2-AzH & \diagdown \\ | & \\ CH, OH & CO \\ | & \\ CO-AzH & \diagup \end{array}$$

soit par



formules de constitution analogues à celle de l'acide dialurique (tartronylurée).



Par leur transformation en isoalloxanates, ces corps se rattachent à la série de l'alloxane.

TROISIÈME PARTIE.

CONSTITUTION DE L'ACIDE URIQUE.

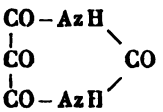
L'acide urique se dédouble, par oxydation et hydratation, en urée et en alloxane

$$\underbrace{C^5H^4Az^4O^3}_{\text{Acide urique.}} + O + H^2O = \underbrace{CO\,Az^2H^4}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^4H^2Az^2O^4}_{\text{Alloxane.}}$$

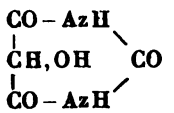
L'alloxane elle-même pouvant être rattachée à l'acide dialurique $C^4H^4Az^2O^4$, dont elle dérive par oxydation, il est permis de regarder l'acide urique comme se dédoublant par simple hydratation en urée et en acide dialurique

$$\underbrace{C^5H^4Az^4O^3}_{\text{Acide urique.}} + 2H^2O = CO\,Az^2H^4 + \underbrace{C^4H^4Az^2O^4}_{\text{Acide dialurique.}}$$

L'alloxane étant la mésoxalylurée



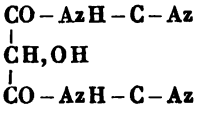
et l'acide dialurique la tartronylurée



il en résulte que l'acide urique renferme un groupement de 3 atomes de carbone, résidu de l'acide mésoxalique ou de l'acide tartronique, substitué à une partie de l'hydrogène de 2 molécules d'urée ou de cyanamide.

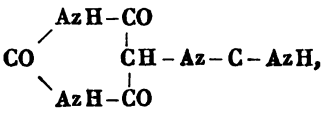
C'est sur cette considération première qu'on s'est basé pour établir diverses formules de constitution de l'acide urique : telles sont les formules de Kolbe et d'Erlenmeyer.

La formule de Kolbe (1)



présente l'inconvénient de ne pas tenir compte de la chaîne fermée d'urée qui existe dans l'alloxane.

La formule d'Erlenmeyer (2)



qui explique bien le dédoublement de l'acide urique en urée et en mésoxalylurée, ne saurait être exacte, puisque M. Mulder (3) a obtenu par synthèse un acide (*acide isourique*) qui, d'après sa synthèse, doit être représenté par la formule d'Erlenmeyer et qui diffère de l'acide urique. De

(1) Kolbe, *Journal für praktischen Chemie*, 2e série, t. I, p. 134.
(2) Erlenmeyer, *Zeitschrift für Chemie*, t. XII, p. 176.
(3) Mulder, *Deutsch. chem. Gesellsch.*, t. VI, p. 1233; 1873.

plus, M. Baeyer [1], en 1864, a combiné la dialuramide à l'acide cyanique et obtenu l'acide pseudo-urique, qui renferme une molécule d'eau de plus que l'acide urique. Cet acide pseudo-urique a pour formule

$$\begin{array}{l} \quad\;\; AzH-CO \\ CO \quad\quad\;\; | \\ \quad\;\; CH-AzH-CO-AzH^2, \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; AzH-CO \end{array}$$

formule tout à fait analogue à celle que M. Erlenmeyer attribue à l'acide urique. Or l'acide pseudo-urique donne bien de l'alloxane par l'acide azotique, mais il ne fournit pas d'allantoïne par le peroxyde de plomb, preuve que sa constitution, et celle de l'acide iso-urique diffèrent de celle de l'acide urique.

Il est inutile de rappeler les autres formules de M. Erlenmeyer, celles de MM. Hübner, Strecker, Gibbs, Medicus, qui présentent les mêmes caractères d'incertitude.

La formation de l'alloxane par l'acide urique nous indique seulement que ce corps renferme un groupement à 3 atomes de carbone, attaché à 2 atomes d'azote d'une molécule d'urée ou de cyanamide; mais elle ne nous dit rien sur la manière dont l'autre résidu d'urée ou de cyanamide (le groupement CAz^2 qui fournit de l'urée dans le dédoublement de l'acide urique) se trouve attaché dans la molécule. C'est sur ce point que l'imagination se donne carrière dans toutes les formules qu'on a proposées.

Pour éclaircir ce point, la production d'alloxane est donc insuffisante; il nous faut chercher un dédoublement de l'acide urique fournissant un corps qui renferme les 4 atomes d'azote de l'acide urique, c'est-à-dire un composé dans lequel les deux résidus de cyanamide ou d'urée ne soient pas séparés.

---

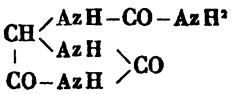
[1] BAEYER, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXVII, p. 1; 1863.

Un dédoublement de cette nature a lieu dans l'action du peroxyde de plomb, du permanganate de potasse ou du ferricyanure de potassium sur l'acide urique ; en même temps il se dégage de l'acide carbonique.

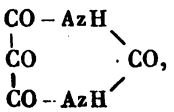
$$\underbrace{C^5H^4Az^4O^3}_{\text{Acide urique.}} + O + H^2O = \underbrace{C^4H^6Az^4O^3}_{\text{Allantoïne.}} + CO^2$$

Or la constitution de l'allantoïne, longtemps douteuse et qui doit nous être d'un si grand secours pour déterminer celle de l'acide urique, nous est indiquée par sa synthèse au moyen de l'acide glyoxylique et de l'urée.

Si nous rapprochons cette formule

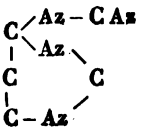


de celle de l'alloxane,



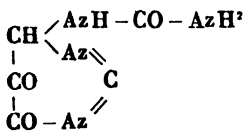
nous voyons que l'acide carbonique, produit en même temps que de l'allantoïne, doit être formé par 1 atome de carbone enlevé au groupe acide tricarboné ; cet atome de carbone ne peut être celui qui serait lié à 2 atomes d'azote dans l'acide urique.

Par conséquent, de la formule de l'alloxane et de celle de l'allantoïne, on déduit les relations suivantes pour les atomes d'azote et de carbone de l'acide urique, dont on arrive, pour ainsi dire, à constituer le squelette de la manière suivante :

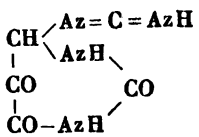


Maintenant, comment y sont fixés les atomes d'hydrogène et d'oxygène? Comment se saturent les atomes de carbone et d'azote du schéma précédent ?

En admettant que l'un des deux groupes azotés soit à l'état de cyanamide et l'autre à l'état d'urée, on pourrait adopter l'une ou l'autre des formules



ou



Mais en présence de la résistance que présente l'acide urique à l'action des alcalis, ce corps ne paraît pas être une urée composée, mais renfermer plutôt son azote à l'état de cyanamide, comme l'ont supposé M. Kolbe dans la formule citée plus haut, et M. Baeyer qui faisait de l'acide urique, la *tartronyldicyanamide,* avec la formule $C^4H^3O^3Az^2$ (AzCAzH).

Une réaction observée par MM. Strecker et Reinecke [1] vient à l'appui de cette manière de voir. Ces chimistes ont montré que l'acide urique se convertit, sous l'influence de l'hydrogène naissant, en xanthine et en sarcine, par simple enlèvement d'oxygène, de telle sorte que l'on a la série

$C^5H^4Az^4O^3$, acide urique.
$C^5H^4Az^4O^2$, xanthine.
$C^5H^4Az^4O$, sarcine.

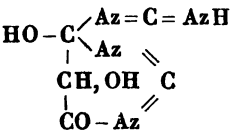
---

(1) STRECKER et REINECKE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXI, p. 119.

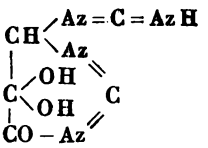
Comme la sarcine ne renferme plus qu'un atome d'oxygène, il est impossible d'admettre que l'oxygène de l'acide urique ait été enlevé à un groupe d'urée et, par suite, de supposer dans l'acide urique l'existence de l'urée.

La façon la plus simple de comprendre la transformation de l'acide urique en xanthine et en sarcine, c'est de supposer dans l'acide urique deux groupes OH que l'hydrogénation remplace par de l'hydrogène.

J'avais d'abord pensé à attribuer à l'acide urique la formule

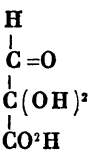


mais la synthèse de l'allantoïne n'avait pas encore été réalisée, et comme cette synthèse montre que le carbone auquel sont attachés 2 atomes d'azote n'a pas fixé d'oxyhydrile, je m'arrêterai à la formule suivante pour l'acide urique :



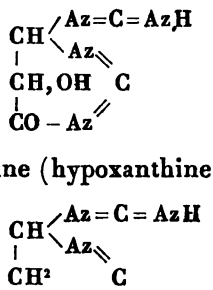
Les deux groupes (OH) peuvent être stables, quoique liés à un même atome de carbone, comme ils le sont dans l'acide mésoxalique, les mésoxalates et les glyoxylates.

L'acide urique dérive donc d'une aldéhyde mésoxalique inconnue

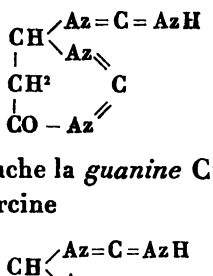


Il est formé par la substitution d'un résidu triatomique $C^3H^3O^3$ de cet acide-aldéhyde, à 3 atomes d'hydrogène de 2 molécules de cyanamide.

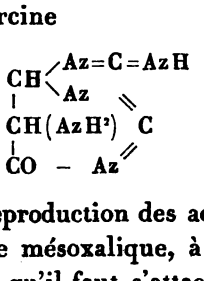
Cette formule s'accorde avec tous les dédoublements de l'acide urique et mène à la formule de la xanthine



et à celle de la sarcine (hypoxanthine)



à la sarcine se rattache la *guanine* $C^5H^5Az^5O$, qui n'est autre que l'amidosarcine



C'est donc à la reproduction des acides-aldéhydes correspondant à l'acide mésoxalique, à l'acide tartronique, à l'acide malonique, qu'il faut s'attacher pour réaliser la synthèse de l'acide urique et de ses congénères. Mais tous les essais que j'ai faits dans cette voie sont restés infructueux et ne m'ont donné aucun résultat satisfaisant.

CONCLUSION.

Des recherches expérimentales exposées dans la seconde partie de ce travail il résulte les faits suivants :

1° Les acides aldéhydiques et acétoniques en réagissant

sur l'urée, donnent naissance à des composés absolument analogues, par leur constitution et leurs réactions, aux dérivés uriques proprement dits.

2° La diuréide glyoxylique n'est autre que l'allantoïne;

3° Le pyvurile, homologue de l'allantoïne par sa formule brute, l'est également par ses réactions et sa formule de constitution.

4° Ce corps et les autres uréides pyruviques se rattachent de plus à la série urique par leur dédoublement final en acide parabanique, dont la synthèse totale est ainsi opérée.

5° Cette reproduction de l'acide parabanique et celle de l'allantoïne réalisent la synthèse de tous les dérivés uriques du groupe parabanique.

6° Les uréides maliques sont constituées comme les dérivés uriques; ce sont des chaînes fermées dans lesquelles un groupement diatomique est substitué à 2 atomes d'hydrogène d'une seule molécule d'urée.

7° Ces uréides maliques se rattachent au groupe des composés alloxaniques, puisqu'elles fournissent des isoalloxanates.

8° Enfin ces recherches font connaître, avec une plus grande apparence de certitude, la constitution de l'acide urique, de la sarcine, de la xanthine et de la guanine, et font prévoir leur synthèse.

Dans le cours de ces recherches, j'ai été aidé par M. A. Bidet, qui m'a secondé avec beaucoup de zèle et d'intelligence; je tiens à l'en remercier en publiant ce travail d'ensemble.

3373 Paris. — Imprimerie de GAUTHIER-VILLARS, quai des Augustins, 55.

LANE MEDICAL LIBRARY

This book should be returned on or before
the date last stamped below.

Grimaux, L.E. 84369
F801 Recherches synthétiques
U7G8 sur la série urique.
1877

NAME	DATE DUE
Bisseberg	